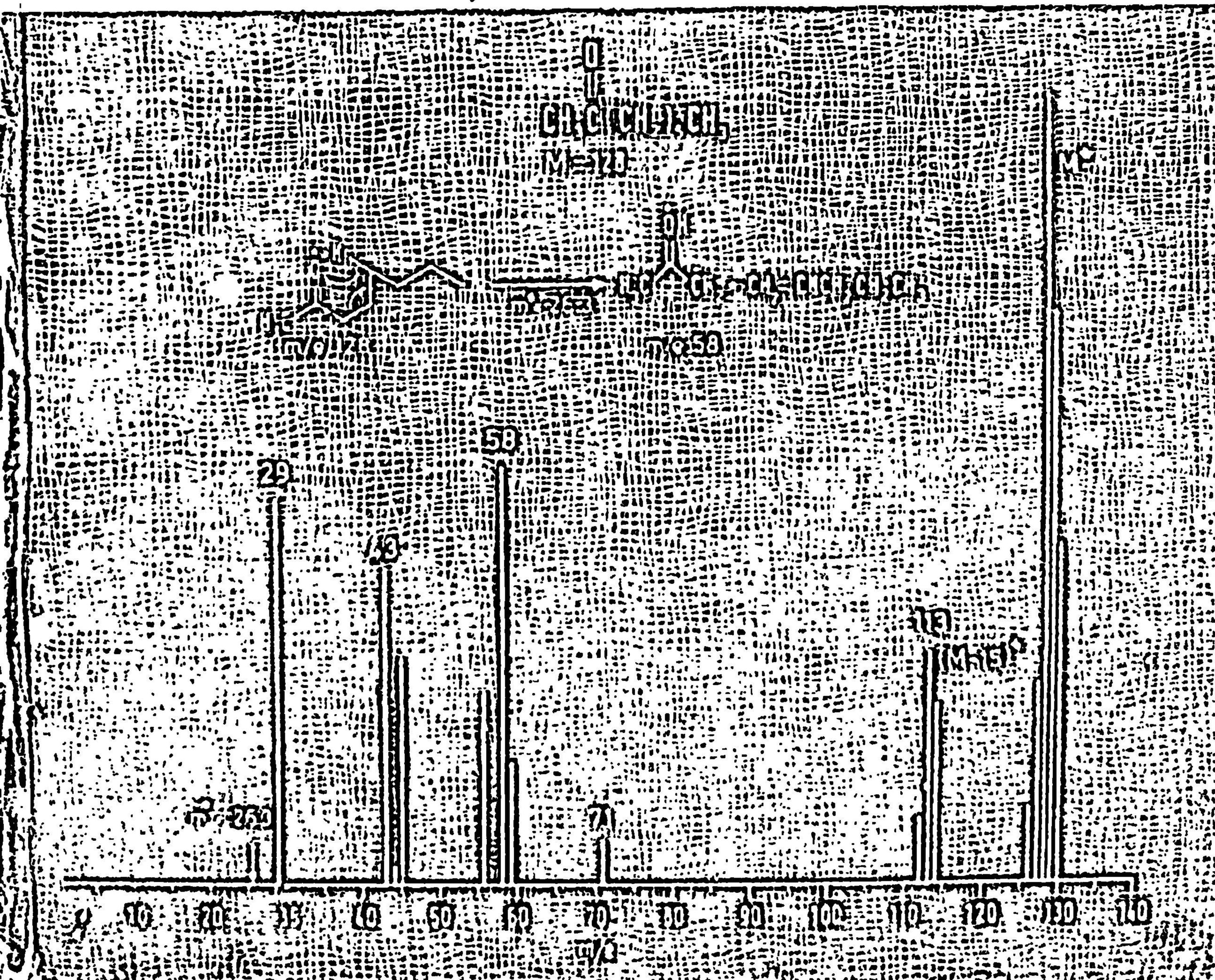
IOAN OPREAN

SPECTROMETRIA DE MASĂ A COMPUȘILOR ORGANICI



IOAN OPREAN

SPECTROMETRIA DE MASĂ A COMPUŞILOR ORGANICI

EDITURA DACIA
CLUJ 1974

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

IOAN OPREAN

1939	născut în Ianoşda/Bihor
1956–1961	urmează cursurile Facultăţii de chimie din Cluj.
1961–1969	cercetător la Institutul de chimie din Cluj, sectorul de compuşi heterociclici.
1969	doctor în ştiinţe chimice.
1970–1971	efectuează o specializare în domeniul spectrometriei de masă la Institutul Max-Planck pentru biochimie din München, R.F.G.
din 1971	cercetător principal la Institutul de chimie din Cluj, sectorul de produşi naturali.

CUPRINS

ÎN LOC DE PREFAŢĂ 11

Capitolul 1. CONSIDERAŢII GENERALE 13

1.1. Introducere 13

1.1.1. Istoric 13
1.1.2. Principiul spectrometriei de masă 14
1.1.3. Avantajele şi limitele spectrometriei de masă în comparaţie cu celelalte metode spectrale 17
1.1.3.1. Volatilitatea probei 18
1.1.3.2. Cantitatea de substanţă necesară 18
1.1.3.3. Stabilitatea probei 19
1.1.3.4. Puritatea probei 19
1.1.3.5. Timpul de înregistrare al spectrului 19
1.1.3.6. Stabilirea structurii compuşilor organici 20

1.2. Scurtă descriere a spectrometrului de masă 20

1.2.1. Sistemul de introducere a probei 21
1.2.2. Sursa de ioni 23
1.2.3. Analizatorul de ioni 25
1.2.3.1. Analizatorul magnetic 25
1.2.3.2. Putere de rezoluţie 27
1.2.3.3. Analizatorul electrostatic. Spectrometre de masă cu dublă focalizare 28
1.2.3.4. Analizatorul cu „timp de zbor" 30
1.2.4. Detectorul de ioni 31
1.2.5. Înregistratorul 32

1.3. Spectrul de masă 33

1.3.1. Înregistrarea spectrului 33
1.3.1.1. Aprecierea caracteristicilor generale ale aparatului 34
1.3.1.2. Recunoaşterea şi îndepărtarea fondului 35

Scanned with OKEN Scanner

1.3.1.3. Introducerea probei 35
1.3.1.4. Recunoaşterea unui amestec 37
1.3.2. Pregătirea spectrului pentru interpretare 40
1.3.2.1. Determinarea masei unui ion 40
1.3.2.2. Intensitatea picurilor 41
1.3.2.3. Prezentarea datelor 43

Capitolul 2. TIPURI DE IONI ÎN SPECTRELE DE MASĂ ALE COMPUŞILOR ORGANICI 45

2.1. Generalităţi. Factorii ce influenţează abundenţa ionilor 45

2.2. Ioni moleculari 49

2.2.1. Formare şi stabilitate 49
2.2.2. Metode de recunoaştere a picului molecular (Determinarea greutăţii moleculare) 54
2.2.2.1. Regula azotului 54
2.2.2.2. Spectre înregistrate la energii joase 55
2.2.2.3. Picuri nelogice 55
2.2.2.4. Interpretarea parţială a spectrului 56
2.2.2.5. Picuri $M + 1$ 57
2.2.3. Picuri izotopice 58
2.2.4. Stabilirea formulei moleculare a unui compus organic 64
2.2.4.1. Determinarea intensităţilor picurilor izotopice şi a raporturilor acestora 64
2.2.4.2. Determinarea cu precizie a greutăţii moleculare 66

2.3. Ioni de fragmentare 67

2.3.1. Generalităţi 67
2.3.2. Clasificarea reacţiilor de fragmentare 68
2.3.3. Fragmentări simple (Tip *S*) 69
2.3.3.1. Hidrocarburi saturate. Eliminarea unui radical alchil 69
2.3.3.2. Molecule ce conţin grupări funcţionale de ordinul I. Scindarea legăturii carbon-heteroatom 71
2.3.3.3. Lanţuri ce conţin o dublă legătură. Scindare alilică 73
2.3.3.4. Scindarea legăturii carbon-carbon din poziţia ß faţă de un sistem aromatic. Scindare tropilică 74
2.3.3.5. Scindarea „oniu" în α faţă de legătura simplă C—*X* 76
2.3.3.6. Scindarea „oniu" în α faţă de legătura dublă C=*X* 79
2.3.3.7. Scindarea unei molecule neutre dintr-un ion de fragmentare . . 81
2.3.4. Fragmentări ce decurg cu transpoziţia unui atom de hidrogen. (Tip *T*) 82
2.3.4.1. Eliminarea unei molecule neutre *X*—H 83
2.3.4.2. Transpoziţia McLafferty 84
2.3.4.3. Retro-adiţii —1,4 90

Scanned with OKEN Scanner

2.3.4.4. Transpoziția hidrogenului în ionii de fragmentare „oniu" de tip S_5 92
2.3.4.5. Transpoziții ion-dipol 94
2.3.5. Fragmentări complexe (Tip *C*) 96
2.3.5.1. Fragmentări „retro-Diels-Alder" 96
2.3.5.2. Fragmentări ale heterociclurilor aromatice cu inele de 5 atomi, monoheteroatomice 98
2.3.5.3. Fragmentarea alicicluriior substituite 99
2.3.6. Fragmentări ce decurg cu transpoziția a doi atomi de hidrogen (Dublă transpoziție) (Tip *DT*) 102
2.3.6.1. Esteri și carbonați ai alcoolilor cu minimum doi atomi de carbon 103
2.3.6.2. Molecule conținînd grupe funcționale la atomi de carbon învecinați 104
2.3.6.3. Fragmentarea retro-Diels-Alder a unor dicetone policiclice . . 106
2.3.7. Fragmentări ce implică alte feluri de transpoziții — Transpoziții de schelet — (*TS*) 107
2.3.7.1. Transpoziții ale grupelor alchil, aril, alcoxil 107
2.3.7.2. Transpoziții cu eliminare de molecule stabile 109
2.3.7.3. Alte transpoziții de schelet 120

2.4. Ioni metastabili 121

2.5. Ioni cu sarcină multiplă 126

2.6. Alte tipuri de ioni 127

2.6.1. Ioni de coliziune 127
2.6.2. Ioni negativi 128

Capitolul 3. SPECTRELE DE MASĂ ALE CÎTORVA CLASE DE SUBSTANȚE. CARACTERISTICI PRINCIPALE 130

3.1. Hidrocarburi 130

3.1.1. Hidrocarburi alifatice 131
3.1.1.1. Compuși saturați liniari 131
3.1.1.2. Compuși saturați ramificați 133
3.1.1.3. Compuși nesaturați 133
3.1.2. Hidrocarburi aliciclice 135
3.1.2.1. Compuși saturați 135
3.1.2.2. Compuși nesaturați 137

3.2. Compuși ce conțin un substituent de ordinul I 138

3.2.1. Compuși oxigenați 138
3.2.1.1. Alcooli 139
a) Alcooli alifatici saturați 139
b) Alcooli alifatici nesaturați 144

Scanned with OKEN Scanner

c) Alcooli ciclici saturaţi
3.2.1.2. Eteri 145
3.2.1.3. Acetali, cetali 146
3.2.2. Compuşi cu sulf 149
3.2.2.1. Mercaptani 151
3.2.2.2. Tioeteri. Tioacetali 152
3.2.2.3. Disulfuri 153
3.2.3. Compuşi cu azot 154
3.2.3.1. Amine 156
3.2.3.2. Săruri cuaternare de amoniu 156
3.2.4. Compuşi halogenaţi 161
3.3. Compuşi ce conţin un substituent de ordinul II 163
3.3.1. Aldehide 165
3.3.2. Cetone 166
3.3.3. Acizi. Cloruri de acizi. Anhidride. 168
3.3.4. Esteri. Tioesteri. Lactone 173
3.3.5. Amide. Lactame 177
3.3.6. Nitrili şi compuşi înrudiţi 182
3.3.7. Nitroderivaţi şi compuşi înrudiţi 184
3.3.8. Oxime. Semicarbazone 189
3.3.9. Sulfoxizi. Sulfone 190
3.4. Compuşi aromatici 192
3.4.1. Hidrocarburi aromatice 193
3.4.1.1. Compuşi nesubstituiţi 193
3.4.1.2. Compuşi alchilaţi 193
3.4.2. Fenoli. Tiofenoli 194
3.4.3. Alcooli benzilici 197
3.4.4. Eteri aromatici 198
3.4.5. Amine aromatice 199
3.4.6. Compuşi aromatici halogenaţi 202
3.4.7. Aldehide aromatice 203
3.4.8. Cetone aromatice 205
3.4.9. Acizi aromatici şi derivaţi ai acestora 206
3.4.10. Chinone 207
3.4.11. Nitroderivaţi aromatici 208
3.4.12. Azo-derivaţi aromatici 210
3.4.13. Sulfoxizi, sulfone şi sulfonamide aromatice 211
3.5. Compuşi heterociclici cu caracter aromatic 212
3.5.1. Inele de 5 atomi, monoheteroatomice 216
3.5.2. Inele de 6 atomi, monoheteroatomice. 216
217

Scanned with OKEN Scanner

3.5.2.1. Piridine 217
3.5.2.2. Chinoline şi izochinoline 219
3.5.2.3. Pirone şi compuşi înrudiţi 219
3.5.3. Incle de 5 atomi, cu mai mulţi heteroatomi 220
3.5.4. Incle de 6 atomi, cu mai mulţi heteroatomi 221
3.5.4.1. Pirazine 221
3.5.4.2. Pirimidine 222
3.5.4.3. Pteridine 223

3.6. Produşi naturali 223

3.6.1. Grăsimi 223
3.6.2. Hidraţi de carbon 224
3.6.3. Terpene. Terpenoide 224
3.6.4. Steroide 225
3.6.5. Aminoacizi 227
3.6.6. Peptide 229
3.6.7. Alcaloizi 231

Capitolul 4. STABILIREA STRUCTURII COMPUŞILOR NECUNOSCUŢI 232

4.1. Interpretarea spectrului de masă al unei substanţe necunoscute 232

4.1.1. Calcularea echivalentului de duble legături ale moleculei 233
4.1.2. Stabilirea grupelor funcţionale şi a unor elemente structurale 235
4.1.2.1. Determinarea formulei brute a particulelor neutre scindate . . 235
4.1.2.2. Fragmente cheie 236
4.1.2.3. Tehnica comparării spectrelor 237
4.1.3. Analiza critică a tuturor structurilor posibile 240

4.2. Modificări chimice menite să uşureze interpretarea spectrului de masă 240

4.2.1. Obţinerea de derivaţi mai volatili 241
4.2.2. Obţinerea de derivaţi în scopul determinării greutăţii moleculare . . . 241
4.2.3. Obţinerea de derivaţi în scopul determinării grupelor funcţionale . . . 243
4.2.3.1. Schimbul hidrogenului activ cu deuteriu 243
4.2.3.2. Hidrogenarea legăturii C = C 244
4.2.3.3. Reducerea grupelor C = O 244
4.2.3.4. Determinarea grupelor OH şi NH 245
4.2.4. Obţinerea de derivaţi în scopul modificării modului de fragmentare . . 245
4.2.4.1. Hidrogenare. Dehidrogenare 245
4.2.4.2. Modificarea grupelor funcţionale 246
4.2.4.3. Stabilirea poziţiei legăturii duble şi triple 248
4.2.4.4. Marcarea 250

Scanned with OKEN Scanner

4.3. Alte metode şi tehnici ale spectrometriei de masă 253

4.3.1. Spectrometria de masă cu ionizare chimică 253
4.3.2. Spectrometria de masă cu ionizare în câmp 256
4.3.3. Combinarea gaz-cromatografiei cu spectrometria de masă 258

4.4. Probleme rezolvate 260

4.5. Probleme propuse 274

Anexa 1 278
Anexa 2 279
Anexa 3 280
Anexa 4 282
Anexa 5 287
Anexa 6 289
Anexa 7 291
Anexa 8 297
Bibliografie 298
Index alfabetic 300

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

ÎN LOC DE PREFAŢĂ

Am aflat cu deosebită plăcere despre apariţia unei cărţi privind spectrometria de masă organică în limba română. Deşi vizita mea în România în 1972 a fost spre regretul meu foarte scurtă, am fost realmente impresionat de amploarea cercetărilor în domeniul chimiei, fapt atestat în chip evident şi de publicarea acestei cărţi.

Desigur, uluitoarea dezvoltare a spectrometriei de masă organice reprezintă motivaţia principală a necesităţii acestei cărţi, dar mărturisesc că încerc o anumită dificultate atunci cînd trebuie să mă pronunţ asupra acestui subiect. Din 1950 cînd mi-am început cercetările în acest domeniu am avut ocazia în repetate rînduri să-mi exprim părerea asupra spectrometriei de masă şi de fiecare dată am constatat că trebuie să caut un nou superlativ căci dezvoltarea acestuia am găsit-o de fiecare dată tot mai uimitoare. Trebuie să recunoaştem că această continuă expansiune este datorată în cea mai mare parte ideilor şi energiei cercetătorilor noi veniţi în acest domeniu. Dar n-aş vrea să se înţeleagă că mă plîng de aceasta, dimpotrivă, personal încerc o deosebită plăcere lucrînd acum alături de un număr foarte mare de oameni de ştiinţă capabili şi că sînt martorul atîtor realizări entuziasmante.

Această carte consacrată interpretării spectrelor de masă vine fără îndoială în întîmpinarea unei necesităţi reale, întrucît volumul datelor de spectrometrie de masă care se cer interpretate a cunoscut o creştere exponenţială. Într-o măsură substanţială aceasta se datoreşte dezvoltării rapide şi recunoaşterii generale a valorii sistemelor cromatografe de gaze-spectrometre de masă, în special a celor cuplate direct cu calculatoare întrucît acestea sînt capabile să prelucreze un număr impresionant de spectre de masă în unitate de timp. Sistemele moderne GC/MS pot oferi spectre interpretabile pornind de la probe de ordinul nanogramelor, cantităţi cu mult sub cerinţele altor metode de determinare a structurii moleculare. Aplicarea metodei GC/MS la studiul unor amestecuri complexe de mare importanţă cum sînt metaboliţii medica-

mentelor, poluanții mediului înconjurător, componentele aromelor și feromonii insectelor, este deja o practică uzuală. Deși sistemele de computere pentru interpretarea spectrelor de masă și pentru trierea informației deja existente în acest domeniu devin din ce în ce mai utile, ele sînt cu mult mai valoroase dacă sînt concepute ca un ajutor și nu ca un înlocuitor al specialistului în interpretare.

Există totuși o trăsătură a spectrometriei de masă care după părerea mea nu s-a schimbat de-a lungul anilor și pe care sper că cititorii acestei cărți vor ajunge să o aprecieze. Aceasta constă în provocarea, imboldul, amuzamentul pe care îl comportă confruntarea cu problemele spectrometriei de masă, rezolvarea acestui rebus pe care îl reprezintă construirea unei imagini elocvente asupra structurii moleculei prin asamblarea diferitelor fragmente. Sînt continuu impresionat de entuziasmul cu care se dedică acestei preocupări auditorii scurtelor cursuri de interpretare a spectrelor de masă pe care le predau, și sper că cititorii acestei cărți vor găsi în rezolvarea spectrelor de masă aceeași satisfacție și împliniri.

11 februarie 1974.

Prof. dr. Fred W. McLafferty
Departamentul de Chimie
Universitatea Cornell
Ithaca, New—York 14850

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 1

CONSIDERAȚII GENERALE

1.1. INTRODUCERE

1.1.1. Istoric

Spectrometria de masă este o metodă fizică de analiză, al cărei început este legat de numele lui Thomson care în 1912 trasează primele spectre de masă şi arată posibilitatea folosirii acestora în analiza substanţelor chimice. Ulterior, dezvoltarea metodei urmează două direcţii principale: determinarea cît mai precisă a maselor atomice ale izotopilor, răspîndirea relativă şi separarea acestora precum şi o serie de investigaţii ale substanţelor organice. În acest sens, în jurul anului 1930, o serie de experienţe privind ionizarea hidrocarburilor gazoase sub acţiunea unui fascicul de electroni, permit înregistrarea primelor spectre de masă a compuşilor organici.

În 1940, Hoover introduce spectrometria de masă în petrochimie, în vederea analizelor cantitative a amestecurilor de hidrocarburi, domeniu în care a jucat şi continuă să joace un rol foarte important.

Mai tîrziu (1948—1950) s-a stabilit că există o interdependenţă între structura combinaţiilor organice şi spectrele lor de masă, acestea din urmă constituind adevărate amprente ale substanţelor respective. Acest fapt a fost de un real folos analizei calitative organice, permiţînd compararea spectrelor de masă a compuşilor nou sintetizaţi sau izolaţi cu spectrele mostrelor pure.

Între 1950 şi 1960, o serie de cercetători ca Beynon, McLafferty, Stenhagen şi Ryhage studiază sistematic scindarea moleculelor diferitelor clase de substanţe simple în spectrometrul de masă, punînd astfel bazele folosirii acestei metode în stabilirea structurii substanţelor mai complicate, cum ar fi produşii naturali.

După 1960 spectrometria de masă înregistrează o dezvoltare explozivă prin contribuţia unor noi grupe de cercetători cum ar fi cele conduse de Djerassi, Biemann, Williams, Budzikiewicz, Spiteller şi alţii. În prezent cînd sînt deja înregistrate spectrele cîtorva zeci de mii de compuşi organici, cînd datele existente sînt sistematizate într-un mare număr de monografii (vezi bibliografia), iar spectrometrele de masă sînt aparate frecvente în laboratoarele de cercetări, se poate aprecia că spectrometria de masă s-a impus ca o metodă modernă de investigaţie.

În afară de chimie, spectrometria de masă se aplică cu mult succes şi în alte domenii cum ar fi fizica nucleară, geologia, meteorologia etc.

1.1.2. Principiul spectrometriei de masă

Spectrometria de masă este o metodă ce permite obținerea ionilor, separarea acestora în funcție de raportul dintre masă și sarcină (m/e), precum și înregistrarea lor. Cum însă în chimia organică sarcina ionilor este în majoritatea cazurilor unitară ($e = 1$), în spectrometria de masă a compușilor organici se separă particule încărcate electric în funcție de masele lor.

Obținerea, separarea și înregistrarea iouilor se realizează cu aparate numite spectroscoape de masă.

După modul în care se face înregistrarea spectrului se disting „spectrografe de masă" unde înregistrarea se face pe film sau placă fotografică și „spectrometre de masă" unde spectrul este redat de către un înregistrator obișnuit sau, mai uzual, de un înregistrator cu spot luminos pe o hîrtie fotosensibilă.

Majoritatea spectrometrelor de masă se bazează pe principiul că ionii de diferite greutăți (indiferent de modul lor de formare) după accelerarea într-un cîmp electric, supuși acțiunii unui cîmp magnetic perpendicular pe direcția lor de deplasare, vor fi deviați mai mult sau mai puțin în funcție de masa și sarcina lor. În fig. 1—1. este redată schema de principiu a unui spectrometru de masă cu impact electronic cu simplă focalizare.

În spectrometrul de masă pot fi studiate numai particule gazoase. În acest scop, substanțele (gazoase sau ușor volatile) se introduc într-un rezervor de gaze (G) și de aci difuzează printr-un disc poros (D) în camera de ionizare (I) (ca urmare a presiunii mult mai reduse existente aci) sub forma unui fascicul de molecule. Un flux de electroni emis de un filament incandescent (F) bombardează moleculele în camera de ionizare. Prin această ciocnire (impact) a moleculelor cu electronii — a căror energie este de regulă cuprinsă între 10—100 eV — se formează specii moleculare cu energie mărită. Moleculele pot ceda surplusul de energie fie prin schimbarea configurației lor electronice, fie prin radiație. În cazul cînd schimbarea configurației electronice are loc prin emisie de electroni, se formează ioni moleculari pozitivi (M^+), în timp ce schimbarea configurației prin cîștig de electroni duce la formarea de ioni moleculari negativi (M^-).

$$M \xrightarrow{-e} M^+$$

$$M \xrightarrow{+e} M^-$$

Procesul de formare al ionilor moleculari pozitivi este de aproximativ 10^4 ori mai probabil. În cele ce urmează va fi prezentată numai spectrometria de masă a ionilor pozitivi.

Dacă energia fluxului de electroni depășește cu mult energia necesară ionizării (potențialul de ionizare) — care în cazul substanțelor organice

Scanned with OKEN Scanner

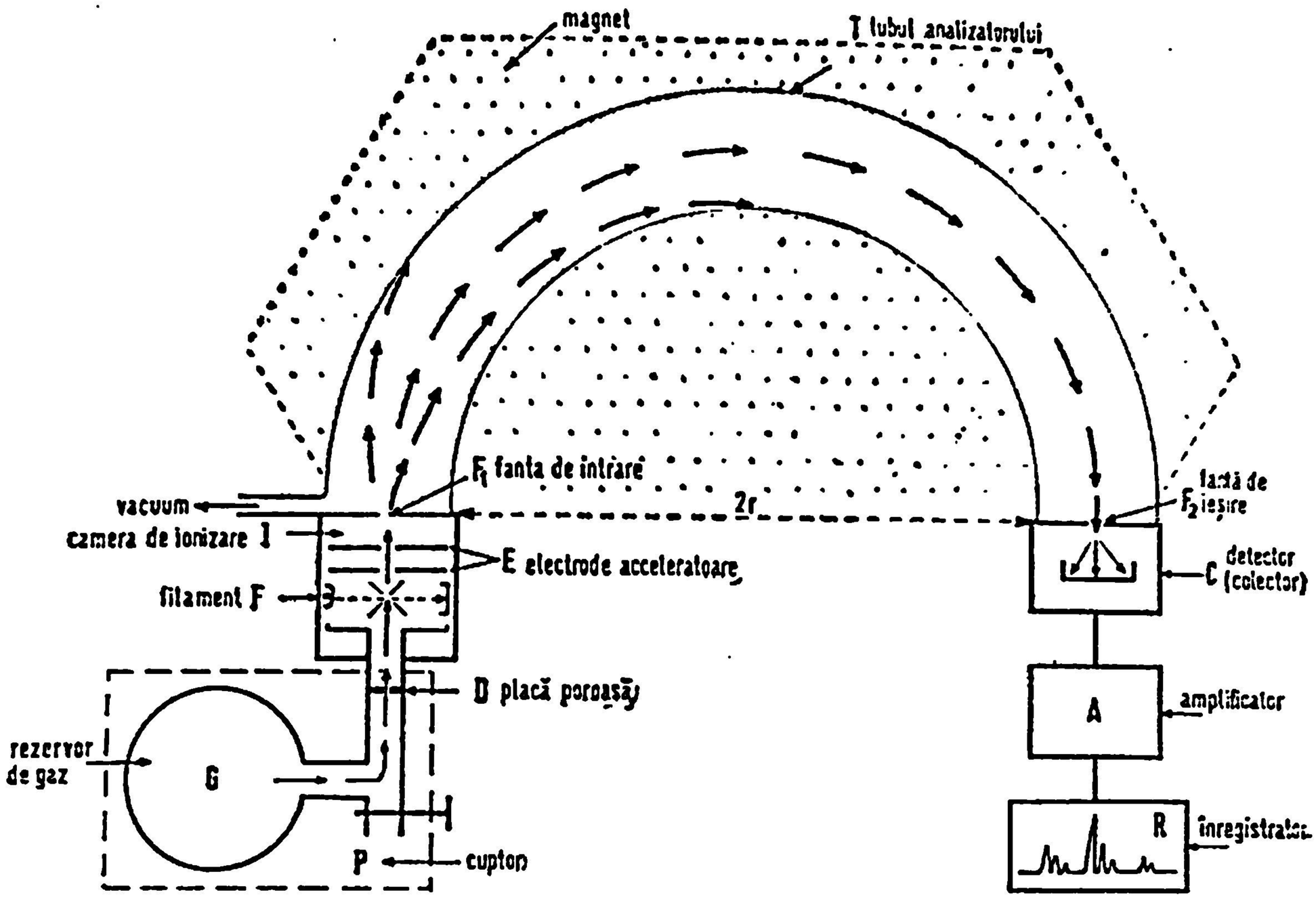


Fig. 1—1. Schema de principiu a unui spectrometru de masă cu o singură focalizare.

oscilează de regulă în jurul valorii de 10 eV — molecula se fragmentează în ioni pozitivi, negativi, radicali şi molecule neutre simple.

Pentru a împiedica ciocnirile între particulele pozitive pe de o parte, sau între acestea şi moleculele neionizate pe de altă parte, întreaga incintă a camerei de ionizare (I), a sistemului de separare (T) şi a colectorului (C) e menţinută sub un vid de 10^{-6} mmHg cu ajutorul unui sistem de pompe.

În timp ce radicalii şi moleculele neutre formate sub impactul electronic sînt evacuaţi de către pompele de vid, ionii încărcaţi pozitiv sînt accelerați de o diferenţă de potenţial V dintre două electrode. În urma acestei accelerări un ion de sarcină e are energia potenţială eV. Aceasta este egală cu energia cinetică a ionului $mv^2/2$ după accelerare,

$$eV = \frac{mv^2}{2} \qquad (1-1)$$

unde m, e şi v reprezintă masa, sarcina şi respectiv viteza ionului.

Din camera de ionizare fasciculul de ioni trece printr-o fantă (F_1) în tubul analizatorului de ioni (T) situat între polii unui magnet care produce un cîmp magnetic de intensitate H orientat perpendicular pe direcţia

de deplasare a ionilor. În prezența cîmpului magnetic H, asupra ionului în mișcare acționează o forță centripetă Hev, care este contrabalansată de o forță centrifugă $\frac{mv^2}{r}$, unde r este raza traiectoriei circulare descrisă de ion (în practică r este chiar raza de curbură a tubului analizatorului de ioni, dată de construcția spectrometrului de masă)

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \qquad (1-2)$$

După simplificare cu v ecuația (1—2) se poate scrie:

$$v = \frac{Her}{m} \qquad (1-3)$$

Înlocuind (1—3) în (1—1) se obține:

$$\frac{m\ H^2e^2r^2}{2m^2} = eV$$

care după simplificare devine:

$$H^2er^2 = 2mV \qquad (1-4)$$

Separînd convenabil termenii (1—4) se poate scrie sub forma ecuației (1—5) care

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2}{2V} \qquad (1-5); \qquad r = \sqrt{\frac{2mV}{H^2e}} \qquad (1-6)$$

reprezintă ecuația fundamentală a spectrometrelor de masă cu o singură focalizare (vezi § 1.2.3). Ea arată că raportul m/e este funcție de intensitatea cîmpului magnetic H, de raza fasciculului de ioni r și de potențialul accelerator V. Mai precis, făcînd abstracție de raza r a fasciculului, care pentru un aparat e întotdeauna constantă fiind dată de construcția spectrometrului de masă, se observă că odată cu creșterea intensității cîmpului magnetic H, se separă ioni din ce în ce mai grei (dacă V se menține constant), pe cînd creșterea potențialului accelerator (menținînd H constant) duce la înregistrarea ionilor din ce în ce mai ușori.

Scriind ecuația (1—5) sub forma (1—6) rezultă că pentru o anumită rază de curbură r a tubului analizatorului dată de însăși construcția aparatului, la o anumită valoare a potențialului accelerator V și a intensității cîmpului magnetic H, parcurg tubul analizatorului numai ionii a căror

Scanned with OKEN Scanner

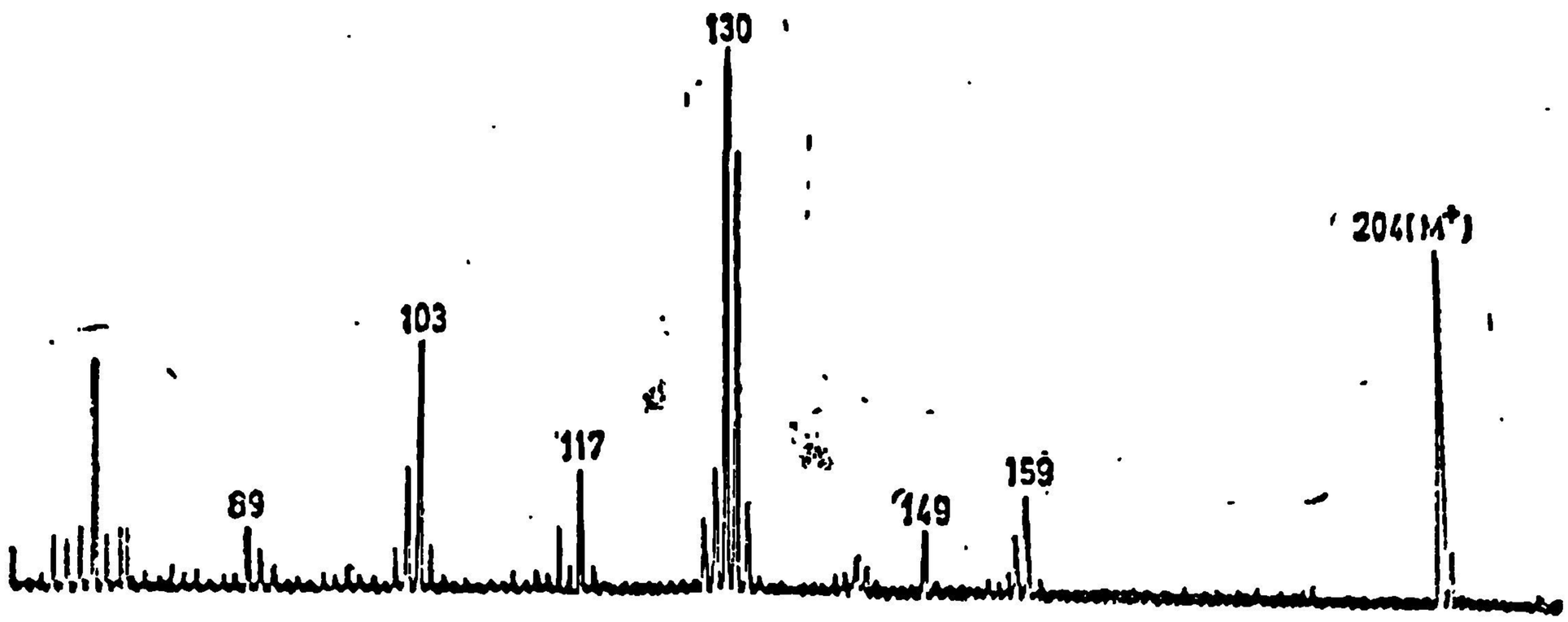


Fig. 1—2. Fragment din spectrul de masă original al triptofanului.

masă şi sarcină satisfac ecuaţia (1—6). Ceilalţi ioni descriu traiectorii de raze diferite şi se ciocnesc de pereţii tubului, descărcîndu-se. Printr-o variere continuă fie a cîmpului magnetic, fie a potenţialului accelerator, se îndeplinesc condiţiile ca ionii de toate mărimile *m/e* să satisfacă consecutiv ecuaţia (1—6), să străbată deci tubul analizatorului şi prin fanta de ieşire (F_2) să ajungă la detectorul de ioni (C). În acest fel ia naştere un curent de ioni de la camera de ionizare spre detector. Evident acest curent este proporţional cu numărul de ioni care îl generează. După amplificare, acest curent se înregistrează continuu cu ajutorul unui înregistrator (R). Spectrele de masă astfel obţinute, se prezintă ca o succesiune de benzi înguste, de înălţimi diferite, numite picuri* (fig. 1—2). Poziţia maximelor indică masa ionilor, iar înălţimea lor exprimă intensităţile relative ale diferitelor specii de ioni.

1.1.3. Avantajele şi limitele spectrometriei de masă în comparaţie cu celelalte metode spectrale

Spectrometria de masă este considerată, alături de spectroscopia IR, UV şi RMN, o metodă spectrală. Toate aceste metode au comun faptul că moleculele substanţelor sînt aduse într-o stare excitată cu ajutorul unei surse de energie. În cazul metodelor IR, UV şi RMN sursa de energie o constituie undele electromagnetice, iar în spectrometria de masă fasciculul de electroni.

*Ortografia românească a termenului englezesc „peak" (pisc, vîrf). Se preferă acest neologism — introdus dealtfel şi în alte limbi ca franceza, germana etc. — în locul denumirilor de maxim, bandă, semnal, utilizate de alte metode spectroscopice (UV, IR, RMN). În cazul spectrelor de masă oricare dintre aceste denumiri ar fi impropric.

Scanned with OKEN Scanner

În timp ce în cazul spectroscopiei IR, UV și RMN au loc numai *fenomene fizice* (tranziții ale moleculelor de la o stare energetică la alta) iar substanța se recapătă *neschimbată* în urma măsurătorilor, în spectrometria de masă în timpul bombardării cu electroni, moleculele se fragmentează, avînd loc procese *chimice* în urma cărora proba se modifică profund și este deci *irecuperabilă*. De aceea, în cazurile cînd pentru stabilirea structurii unei substanțe e necesară înregistrarea tuturor spectrelor, iar cantitatea de substanță avută la îndemînă este mică, spectrul de masă se înregistrează ultimul.

1.1.3.1. Volatilitatea probei

În spectroscopia IR, UV și RMN proba este măsurată de regulă în soluție sau în stare solidă. În spectrometria de masă dimpotrivă, proba trebuie adusă în stare de vapori în incinta rezervorului de gaze (G, fig. 1—1) înainte de a se produce ionizarea. (Acest mod de a introduce proba este cunoscut sub denumirea de *introducere indirectă* a probei). Din această cauză se pot înregistra numai spectrele de masă ale acelor substanțe care se distilă sau sublimă în vid înaintat (10^{-3} mmHg) fără să se descompună.

Pentru înregistrarea spectrelor acelor substanțe care în aceste condiții se descompun, se recurge la așa-numita *introducere directă* a probei în camera de ionizare și evaporarea ei treptată în această incintă. Pentru înregistrarea spectrului în aceste condiții e suficientă o tensiune de vapori de 10^{-6} mmHg, valoare atinsă de marea majoritate a substanțelor organice. În cazul acelor compuși care au volatilitatea deosebit de scăzută (de exemplu zaharidele) și a căror spectre nu pot fi deci înregistrate, se procedează la sinteza unui derivat mai puțin polar și înregistrarea spectrului acestuia (vezi § 4.2.1).

Prin aplicarea acestor artificii gama produșilor organici ce se pot studia cu ajutorul spectrometriei de masă devine foarte largă. Rămîne în afara acestei posibilități doar o mică grupă de substanțe cum ar fi polimerii și acele săruri care se descompun foarte greu în componentele acide și bazice.

1.1.3.2. Cantitatea de substanță necesară

Spectre de masă interpretabile pot fi obținute cu cantități de substanță sub 0,1 μg, în timp ce celelalte metode în special RMN și IR necesită mult mai multă substanță.

Cantitatea minimă de probă necesară variază în funcție de mai mulți factori cum ar fi: procedeul folosit la introducerea probei, timpul necesar înregistrării spectrului, caracteristicile aparatului.

Scanned with OKEN Scanner

În orice caz, considerînd că e necesar să se înregistreze un spectru în cele mai dezavantajoase condiţii (introducere indirectă a probei, timp lung de înregistrare, sensibilitate scăzută a aparatului) cantitatea de probă necesară nu depăşeşte 1 mg.

Spectrometrele de masă moderne permit înregistrarea spectrelor pe cantităţi de ordinul nanogramului*. Datorită acestei sensibilităţi ridicate, a devenit posibilă cuplarea spectrometrelor de masă cu cromatografele de gaze într-un sistem ce permite înregistrarea spectrului de masă al fiecărei componente separate prin cromatografia gazoasă.

1.1.3.3. Stabilitatea probei

Dacă în cazul celorlalte metode spectroscopice nu se pun de obicei probleme legate de stabilitatea probei pe timpul măsurătorilor, în spectrometria de masă sînt tipice o serie de reacţii de descompunere, ciclizare sau transpoziţie ce au loc în sistemul de introducere a probei (înaintea ionizării) ca urmare a vidului înaintat, a temperaturii sau a efectului catalitic exercitat de pereţii metalici ai aparaturii.

Aceste dezvantaje se înlătură în mare parte prin transformarea chimică a probei în produşi mai stabili, prin emailarea pereţilor metalici ai aparaturii sau confecţionarea lor din sticlă.

1.1.3.4. Puritatea probei

Înalta sensibilitate a spectrometriei de masă constituie în anumite cazuri un dezavantaj în sensul că unele probe ce apar pure pentru IR, RMN (puritate 85—90%) prezintă spectre de masă dificil de interpretat datorită prezenţei impurităţilor.

Spectrul de masă al unui amestec de substanţe este format din suprapunerea spectrelor tuturor componentelor. În unele cazuri cînd impuritatea este mult mai volatilă decît substanţa, este posibil (dacă nu se ridică suficient de mult temperatura de evaporare) ca în locul spectrului probei să se înregistreze doar spectrul de masă al impurităţii. În paragraful 1.3.1.4. sînt menţionate cîteva metode de recunoaştere a unei probe impure.

1.1.3.5. Timpul de înregistrare al spectrului

Timpul necesar pentru înregistrare este condiţionat de tipul înregistratorului cu care e prevăzut aparatul. Dacă spectrul se înregistrează cu un înregistrator obişnuit cu peniţă sînt necesare 5—10 minute pentru un

*1 nanogram = 10^{-9} g.

Scanned with OKEN Scanner

interval de masă cuprins între 28 și 250 um. În cazul folosirii unui înregistrator cu punct luminos, întregul spectru se înregistrează în cîteva secunde.

1.1.3.6. Stabilirea structurii compușilor organici

Aplicarea spectrometrici de masă la stabilirea structurii compușilor organici va fi pe larg discutată în capitolele următoare. Trebuie însă de la început remarcat faptul că spectrul de masă nu indică direct grupele funcționale din moleculă — indicații mai ușor de obținut din spectrul IR — ci mai degrabă felul și numărul atomilor, „constelația" acestora într-o anumită regiune a moleculei.

Dacă celelalte metode spectroscopice dau informații asupra proprietăților moleculei, spectrometria de masă caracterizează mai degrabă *specia moleculară*. Astfel spectrul de masă al unei cetone aciclice saturate cu 15 atomi de carbon se distinge de cel al cetonei cu 16 atomi de carbon (cei doi omologi au greutăți moleculare diferite cu 14 um corespunzătoare unei grupări CH_2) în timpul ce spectrele IR și RMN nu permit diferențierea celor doi compuși. Pe de altă parte însă, spectrele de masă ale izomerilor geometrici sînt identice în timp ce spectrele IR și RMN prezintă deosebiri semnificative.

Reiese clar că spectrometria de masă nu substituie celelalte metode spectroscopice de analiză a structurii compușilor organici, ci mai degrabă le completează.

1.2. SCURTĂ DESCRIERE A SPECTROMETRULUI DE MASĂ

În prezent o serie de firme ca Varian, Hitachi, AEI, JEOL, Perkin-Elmer, LKB, au pus pe piață o mare varietate de spectrometre de masă care diferă între ele prin modul în care se realizează obținerea, separarea, detecția și înregistrarea ionilor. Întrucît descrierea fiecărui tip de aparat ar depăși cu mult scopul acestei lucrări, în cele ce urmează se dau doar cîteva indicații de principiu asupra părților componente de bază ale spectrometrelor de masă mai frecvent utilizate în analiza substanțelor organice.

Spectrometrele de masă (fig. 1—1) sînt alcătuite din trei componente de bază:

— sursa de ioni sau camera de ionizare,
— analizatorul de ioni,
— detectorul sau colectorul de ioni, la care se adaugă sistemul de introducere a probei și înregistratorul.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.1. Sistemul de introducere a probei

Sistemul de introducere a probei constă dintr-un dispozitiv care permite evaporarea probei (dacă substanţa nu e în stare gazoasă) şi trimiterea ei cu un debit constant spre camera de ionizare sub forma unui fascicul molecular gazos.

În principiu, se cunosc două tipuri de sisteme de introducere a probei: sistemul de introducere indirectă şi sistemul de introducere directă.

Dacă substanţa de cercetat este un gaz sau o substanţă uşor volatilă se foloseşte *sistemul de introducere indirectă a probei* reprezentat schematic în fig. 1—3.

Atunci cînd spectrometrul nu înregistrează spectrul nici unei substanţe, ventilul C este închis; dacă ventilele A şi B sînt deschise, întreaga parte a sistemului situată deasupra ventilului C se află sub vacuum. Pentru îndepărtarea aerului introdus odată cu proba, fiola cu substanţă se răceşte cu amoniac lichid, după care se închide ventilul B, lăsînd deschise ventilele A şi C. Îndată ce sistemul este evacuat se închide ventilul A, se deschide ventilul B şi se îndepărtează baia de răcire cu azot lichid; în acest fel fiola cu probă se încălzeşte la temperatura camerei (dacă e necesar, e prevăzută şi cu o sursă de încălzire) iar substanţa se evaporă în rezervorul de gaz, de unde, o cantitate mică difuzează printr-un disc poros în camera de ionizare.

Pentru a evita condensarea substanţei pe pereţii conductelor ce duc spre rezervor, e necesar, de cele mai multe ori, ca întregul sistem (cu excepţia fiolei cu proba) să fie introdus într-un cuptor a cărui temperatură se poate ridica pînă la aproximativ 350°C. Însă, odată cu ridicarea temperaturii, creşte pericolul descompunerii catalitice a substanţei în contact cu pereţii sistemului. Pentru reducerea la minimum a acestui fenomen nedorit sistemul e confecţionat din sticlă sau din metal căptuşit în interior cu un strat neted de email.

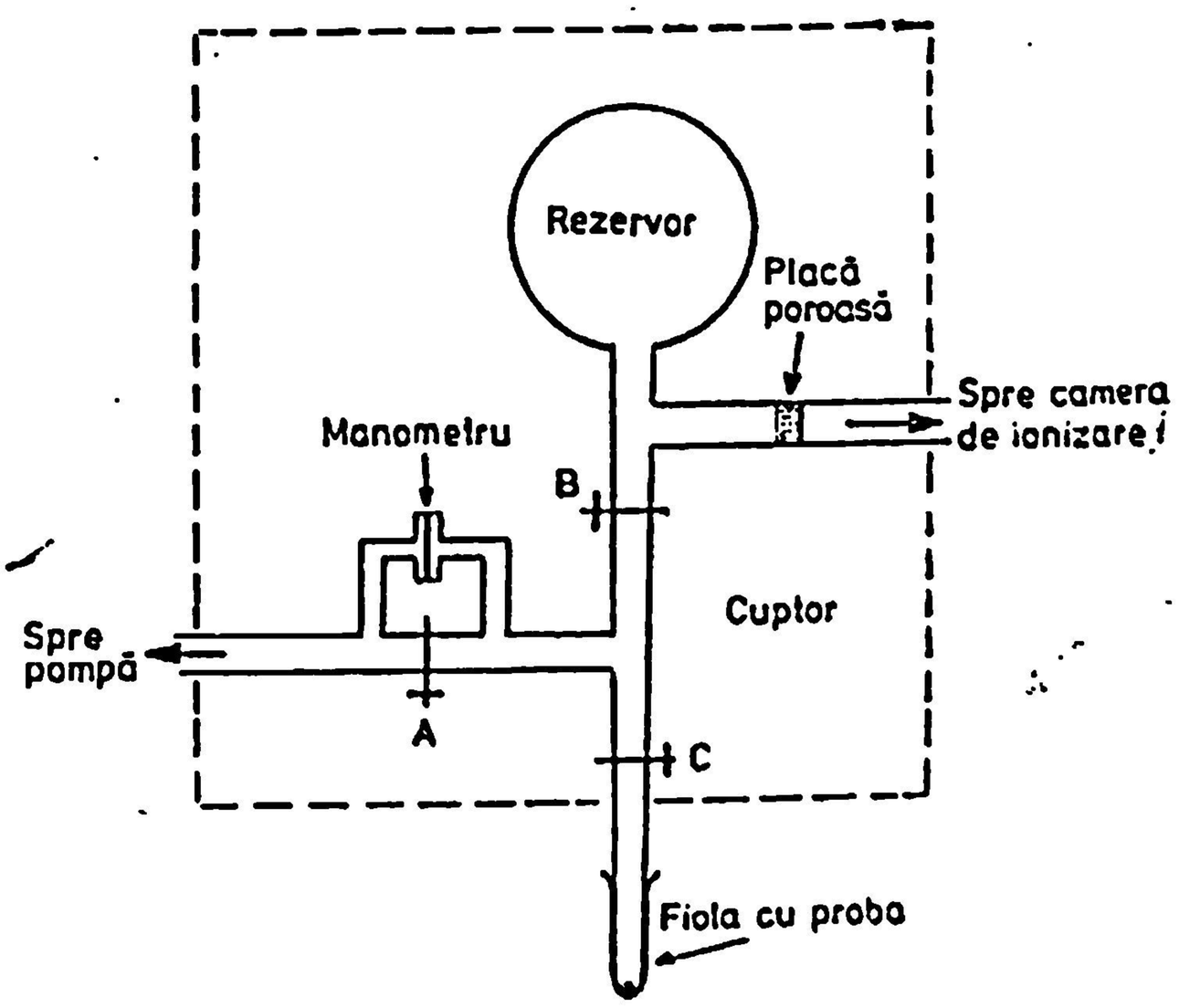


Fig. 1—3. Reprezentare schematică a sistemului de introducere indirectă a probei.

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea din incinta sistemului de introducere indirectă a probei e de 10^{-2} — 10^{-3} mmHg pe cînd în sursa de ioni e 10^{-6} mmHg. Aceste două zone de presiuni diferite sînt separate cu ajutorul unui disc cu pori foarte fini. Discul poros împiedică o trecere prea rapidă a probei din rezervorul de gaz spre camera de ionizare și face ca numărul de molecule ce difuzează prin porii discului în unitate de timp să se mențină aproximativ constant pe toată perioada necesară înregistrării spectrului. În acest fel, se menține practic nemodificat și raportul intensităților ionilor pe perioada de timp necesară înregistrării spectrului.

Dacă timpul de înregistrare este prea lung sau volumul rezervorului de gaz este prea mic, consumul continuu de substanță pentru înregistrarea spectrului duce la o scădere treptată a presiunii gazului în camera de ionizare și odată cu aceasta la micșorarea intensității picurilor înregistrate mai tîrziu. Pentru a diminua acest efect de „discriminare", spectrometrele de masă destinate determinărilor cantitative sînt prevăzute cu rezervoare foarte mari (3—6 litri) astfel că scăderea presiunii în timpul înregistrării spectrului e practic neglijabilă.

Prin introducerea indirectă a probei se pot înregistra spectrele produșilor relativ stabili termic, cu greutăți moleculare cuprinse între 100 și 400, luînd în lucru 1—2 mg de substanță.

Pentru înregistrarea spectrelor acelor substanțe, care, fie că prezintă o insuficientă stabilitate termică, fie că sînt prea puțin volatile la presiunea de 10^{-2} mmHg, se folosește *sistemul de introducere directă* a probei în camera de ionizare. Acest sistem constă dintr-o ecluză de vacuum legată de camera de ionizare printr-un canal prevăzut cu un ventil (fig. 1—4).

Proba se pune într-un microcreuzet de aluminiu sau aur care se fixează în vîrful unei sonde. Sonda se introduce în ecluza de vacuum printr-un orificiu etanșat cu o garnitură inelară de teflon. După evacuarea ecluzei se deschide ventilul A, iar sonda se împinge pînă ce vîrful cu proba trece printr-o deschidere a ventilului A în interiorul camerei de ionizare. Aici substanța se volatilizează în apropierea fluxului de electroni, fie datorită temperaturii din interiorul camerei de ionizare, fie printr-o încălzire suplimentară.

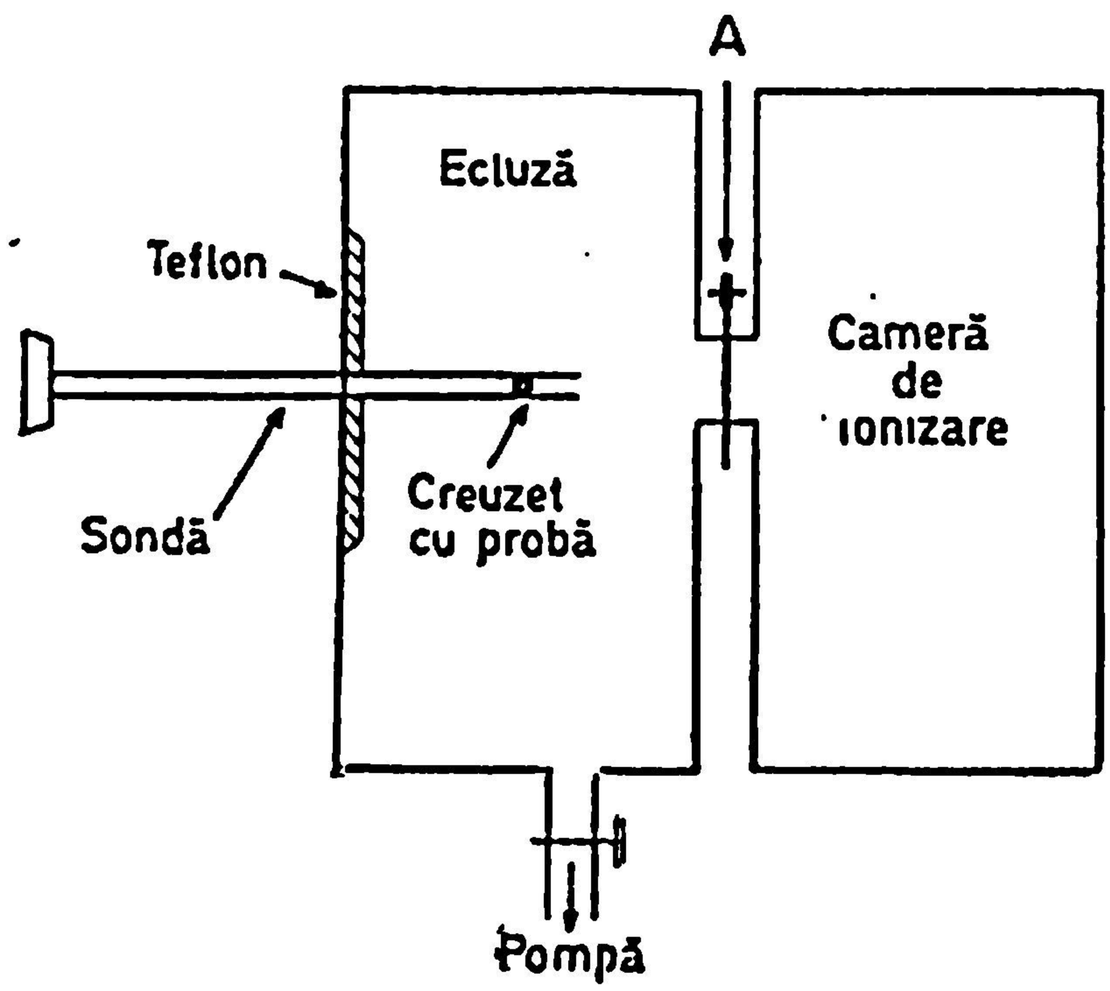


Fig. 1—4. Reprezentarea schematică a sistemului de introducere directă a probei.

Incinta mică a camerei de ionizare cît și presiunea redusă din interiorul ei (10^{-6} mmHg) face ca pentru înregistrarea spectrului să fie necesară o can-

Scanned with OKEN Scanner

titate de substanţă mult mai mică (cca 20 μg) ca în cazul folosirii sistemului de introducere indirectă a probei.

Introducerea directă a probei are, pe lîngă avantajele amintite, un mare neajuns produs de faptul că o serie de particule nevolatile ale probei cauzează deranjamente în optica ionică; pentru înlăturarea acestora e necesară curăţarea camerei de ionizare la intervale scurte de timp. În plus, evaporarea probei este neuniformă, greu controlabilă şi, ca atare, pot apare modificări de presiune în timpul înregistrării aceluiaşi spectru, ceea ce duce la schimbarea raporturilor intensităţilor diferitelor picuri. Din această cauză metoda se foloseşte numai pentru înregistrări de spectre în scopuri calitative.

1.2.2. Sursa de ioni

Sursa de ioni este cunoscută şi sub denumirea de *cameră de ionizare*. Ea constituie partea cea mai importantă a unui spectrometru de masă, fiind locul unde se petrece transformarea moleculelor neutre în ioni pozitivi (alături de alte particule negative sau neutre).

Producerea ionilor în spectrometrul de masă poate fi realizată în mai multe feluri:

— bombardarea vaporilor unei substanţe organice cu un fascicul de electroni (impact electronic);

— evaporarea termică a unei substanţe anorganice de pe o suprafaţă metalică încălzită;

— crearea unui arc electric între două electrode metalice sau semiconductoare a căror spectre urmează a se studia;

— iradierea unui compus organic cu lumină ultravioletă;

— desorbţia unei substanţe de pe o suprafaţă sub formă de ioni, prin aplicarea unui cîmp electric puternic.

În chimia organică se utilizează, în marea majoritate a cazurilor, sursa de ioni cu bombardament de electroni. În cele ce urmează se va reda principiul de funcţionare al acestei surse de ioni (fig. 1—5).

Vaporii substanţei de cercetat, trimişi cu un debit constant de sistemul de introducere a probei, intră în camera de ionizare prin fanta A. Ionizarea se realizează prin bombardarea cu un fascicul de electroni orientat perpendicular pe direcţia de deplasare a vaporilor. Electronii sînt emişi de un filament încălzit electric (B) şi sînt atraşi de o placă încărcată pozitiv (C); printr-o fantă a plăcii C, electronii intră sub forma unui fascicul în camera de ionizare, unde sînt focalizaţi de un cîmp magnetic orientat în direcţia fluxului de electroni. Ca urmare a focalizării fasciculului de electroni cea mai mare parte a ionilor sînt formaţi pe suprafeţe echipotenţiale, fapt ce are o deosebită importanţă în separarea eficace a ionilor. În plus,

Scanned with OKEN Scanner

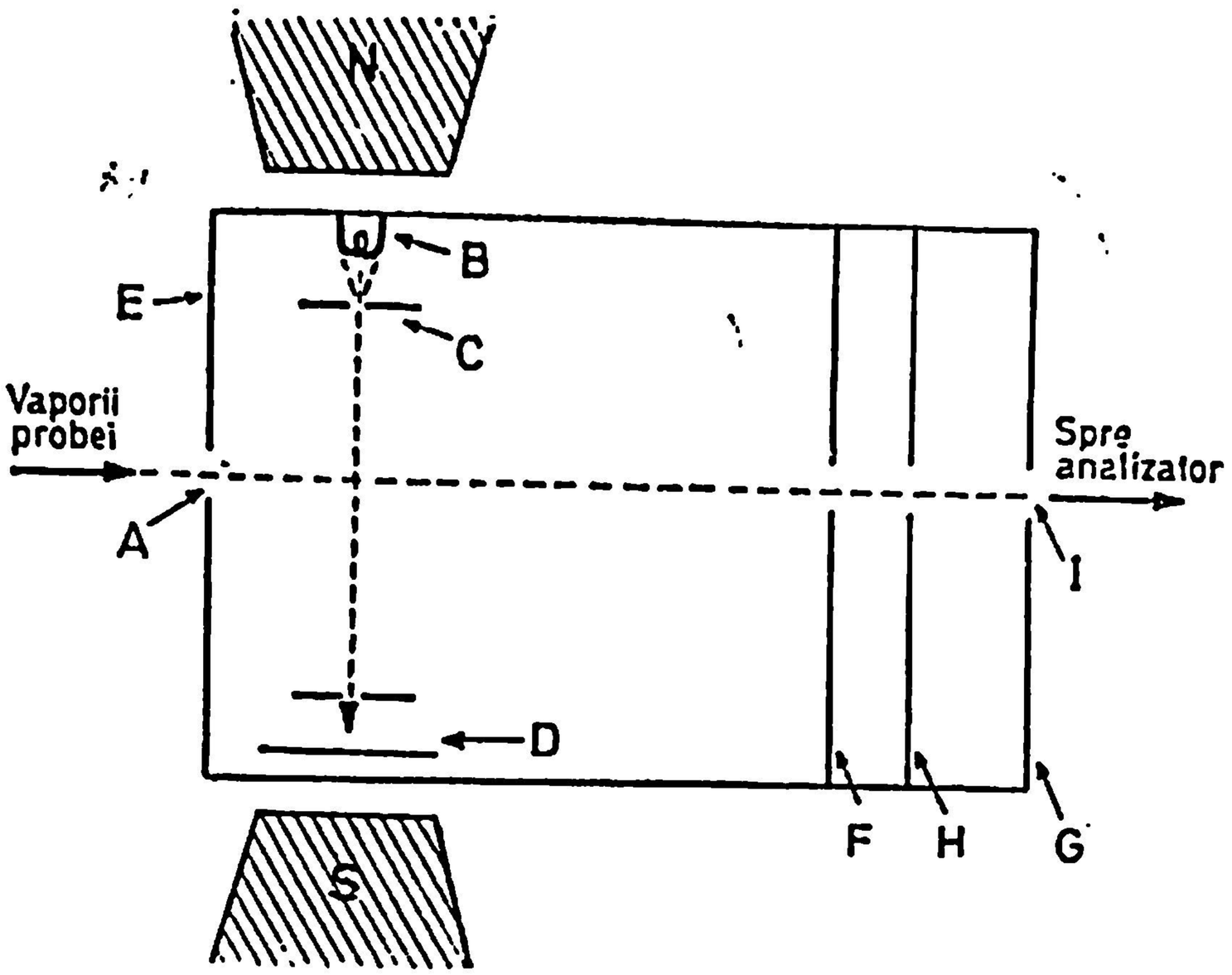


Fig. 1—5. Reprezentarea schematică a sursei de ioni cu bombardament de electroni.

cîmpul magnetic existent, imprimînd electronilor o mișcare elicoidală, face ca timpul de staționare a acestora în camera de ionizare să crească. În acest fel crește și probabilitatea ciocnirii electronilor cu moleculele probei, care și așa este destul de redusă ($1/10^6$). După intersectarea cu fasciculul gazos, electronii părăsesc camera de ionizare printr-o fantă și cad pe anoda D.

Energia unui fascicul de ioni, necesară pentru a îndepărta un electron dintr-o moleculă organică este de ordinul de mărime a 10 eV. Sursele de ioni sînt însă astfel construite încît energia fasciculului de electroni se poate regla între 10 și 100 eV. De regulă, ea se menține însă la 70 eV. Menținerea constantă a energiei electronilor pe toată durata înregistrării unui spectru este o condiție foarte importantă pentru reproductibilitatea spectrului, deoarece numărul ionilor formați (și deci intensitatea picurilor corespunzătoare) este direct proporțional cu curentul electronilor.

În urma ciocnirii fasciculului molecular cu electronii, o parte dintre molecule se ionizează, iar altele se fragmentează în ioni pozitivi, negativi, radicali și molecule mai simple. Ionii negativi sînt atrași și neutralizați de electroda E (al cărui potențial e ușor pozitiv în comparație cu al electrodei F) și evacuați de către pompe împreună cu celelalte particule electric neutre. Ionii pozitivi formați sînt, pe de o parte, respinși de electroda E (electrodă de respingere) iar pe de altă parte, sînt atrași de prima electrodă acceleratoare F și printr-o fantă a acesteia trec în regiunea de accelerare dintre cele două electrode F și G. Un potențial de accelerare de cca

8 kV existent între electrodele de accelerare F şi G, imprimă fasciculului de ioni o viteză foarte mare; după focalizare de către electrodele H, fasciculul de ioni trece printr-o faută de ieşire spre analizatorul de ioni.

După cum s-a arătat în paragraful anterior, folosind sistemul de introducere directă a probei, există pericolul ca o parte din substanţa organică să depună în interiorul camerei de ionizare (pe diferitele electrode sau acoperind fantele) deranjînd sau suprimînd funcţionarea acesteia. Pentru a evita acest fenomen, camera de ionizare se menţine încălzită la cca 250°C. Deoarece la această temperatură majoritatea substanţelor organice prezintă pericolul descompunerii, în ultimii ani s-au introdus camere de ionizare „reci".

1.2.3. Analizatorul de ioni

Sub denumirea de analizator de ioni sau analizator de masă e cunoscută acea parte a spectrometrului de masă care separă ionii proveniţi din camera de ionizare în funcţie de raportul dintre masa şi sarcina acestora (m/e).

Sînt utilizate mai multe tipuri de analizatoare de ioni, denumite după principiul ce stă la baza separării:

— analizator magnetic
— analizator electrostatic
— analizator cu „timp de zbor"
— analizator cu „radio-frecvenţă"
— analizator cu „focalizare cicloidală"

1.2.3.1. Analizatorul magnetic

Cel mai utilizat procedeu de separare a ionilor constă în devierea acestora într-un cîmp magnetic, cu ajutorul analizatorului magnetic. Acest sistem constă dintr-un tub vidat (10^{-6}—10^{-7} mmHg) curbat după un arc de cerc, situat între polii unui magnet ce produce un cîmp extrem de uniform.

Fasciculul de ioni accelerați proveniţi din camera de ionizare este deviat de cîmpul magnetic situat perpendicular şi descrie în tubul analizatorului o traiectorie circulară a cărei rază* e dată de ecuaţia (1—6). După cum s-a arătat în paragraful 1.1.2, prin varierea continuă fie a cîmpului magnetic H, fie a potenţialului accelerator V, se realizează treptat condiţiile ca ionii de toate mărimile m/e să focalizeze şi prin fanta de ieşire să ajungă la detector. Fiecare dintre aceste două procedee are avantaje şi

*raza de curbură este de regulă cuprinsă între 12 şi 30 cm.

Scanned with OKEN Scanner

dezavantaje. Prin variercea cîmpului magnetic se poate acoperi un interval de masă mai larg, întrucît la potențial accelerator constant, masa ionilor focalizați este proporțională cu pătratul intensității cîmpului magnetic (vezi ec. 1—5). Însă, pe de o parte, variercea continuă a cîmpului magnetic este practic mai greu de realizat, iar pe de altă parte, modificarea cîmpului magnetic influențează negativ funcționarea corectă a sursei de ioni. Din punct de vedere practic este mult mai ușor de realizat varierea potențialului accelerator și menținerea constantă a cîmpului magnetic. În acest fel, sursa de ioni fiind în vecinătatea unui cîmp magnetic constant va suferi o influență constantă tot timpul înregistrării spectrului. Acest procedeu este limitat totuși de faptul că la potențiale de accelerare scăzute (cînd, conform ecuației 1—5 focalizează ionii mai grei) se face simțită contribuția energiei termice și cinetice a ionilor, ceea ce duce la o slabă focalizare a ionilor mai grei („discriminare de masă") și deci la o scădere față de valoarea reală a intensității relative a picurilor corespunzătoare.

Focalizarea produsă de un cîmp magnetic este numită focalizare „de direcție", iar spectrometrele de masă construite pe acest principiu, spectrometre de masă cu o singură focalizare. În figura 1—1 s-a reprezentat schematic un spectrometru de masă cu o deviere a fasciculului de ioni de 180°. Mult mai utilizate sînt însă spectrometrele de masă cu cîmp magnetic în formă de sector circular. Acestea sînt în așa fel construite încît fasciculul ionic ieșit din sursa de ioni este focalizat deja după o deviere de 60° sau 90°. După cum se observă din figura 1—6, în acest caz, sursa de ioni și detectorul sînt mai depărtate de magnet decît în cazul aparatelor cu deviere de 180° și ca atare, funcționarea acestor sisteme e mai puțin afectată de prezența cîmpului magnetic. În plus, dimensiunile magnetului sînt mai reduse.

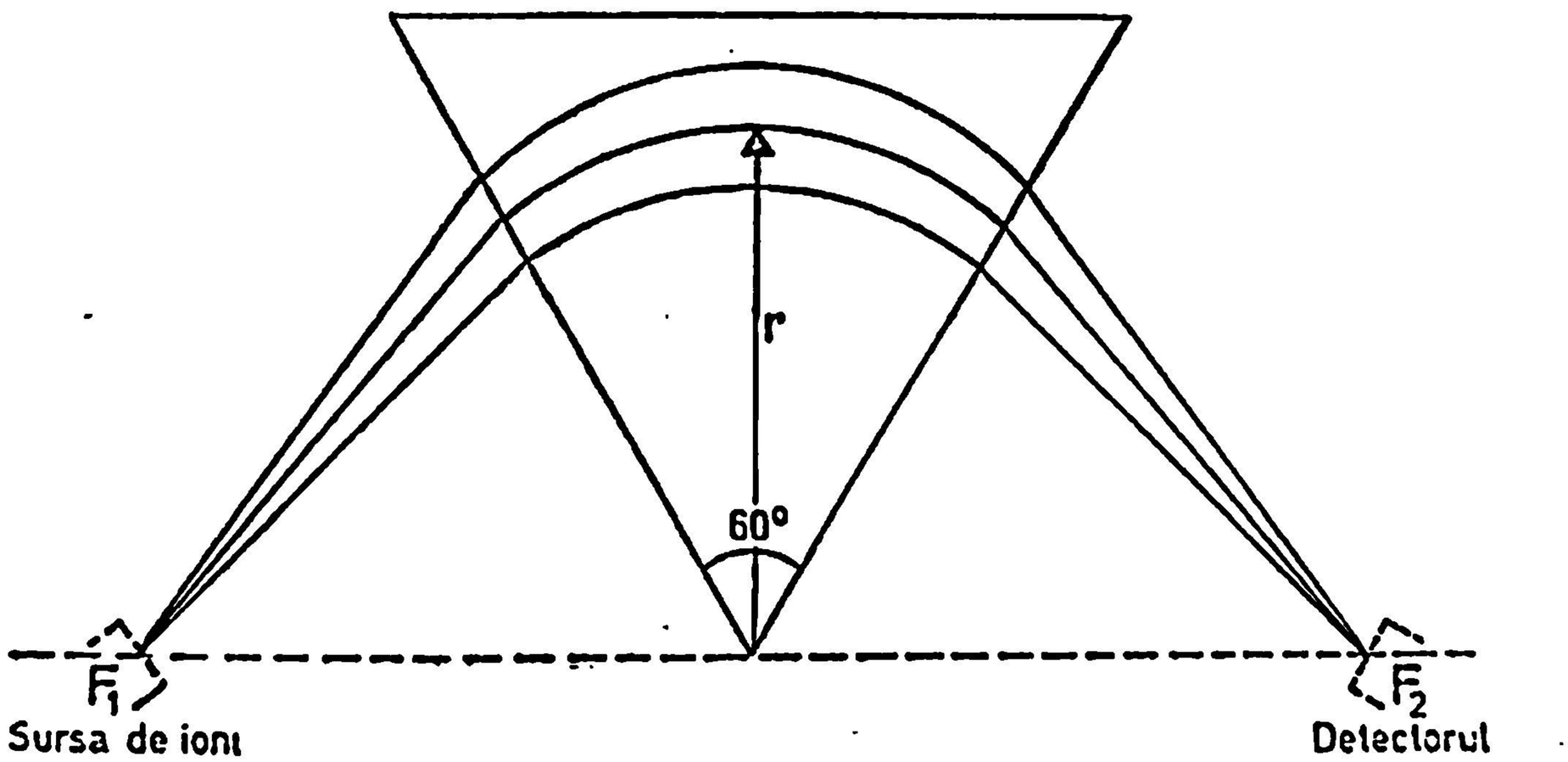


Fig. 1—6. Traiectoria fasciculului ionic într-un spectrometru de masă cu sector magnetic de 60°.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.3.2. Putere de rezoluţie

Capacitatea unui spectrometru de masă de a separa ioni de diferite rapoarte m/e este numită putere de rezoluţie.

În spectrometria de masă sînt folosite mai multe modalităţi de definire a puterii de rezoluţie a unui aparat (vezi fig. 1—7). Dacă se consideră două picuri adiacente de intensităţi egale corespunzătoare ionilor cu mase m_1 şi m_2, puterea de rezoluţie necesară pentru a separa cei doi ioni este dată de raportul $\frac{m_1}{\Delta m}$ unde $\Delta m = m_2 - m_1$. Aprecierea faptului dacă două specii de ioni sînt separate (rezolvate) sau nu, este convenţională. Se consideră rezolvate, două specii de ioni a căror raport $\frac{\Delta H}{H}$ este mai mic decît 0,01, 0,1 sau 0,5 (sau, exprimat în procente, 1, 10 respectiv 50%). Astfel, atunci cînd se indică puterea de rezoluţie $\frac{m}{\Delta m}$ a unui aparat se dă şi valoarea $\frac{\Delta H}{H}$, adică înălţimea relativă a „văii" dintre cele două picuri rezolvate. Acest mod de exprimare a rezoluţiei este cel mai des utilizat atunci cînd spectrul se înregistrează în scopuri calitative. Pentru chimistul organician care interpretează un spectru, două picuri adiacente sînt considerate rezolvate atunci cînd valea dintre ele este suficientă pentru a le putea distinge în vederea atribuirii corecte a masei.

Dacă spectrul e înregistrat în scopuri cantitative, atunci e foarte important să se poată aprecia contribuţia fiecărui ion la înălţimea picului vecin, adică gradul de „interferenţă" a celor două picuri. În acest sens, două picuri se consideră rezolvate dacă raportul $\frac{\Delta h}{H}$ are valoare mai mică decît 0,01 sau 0,001.

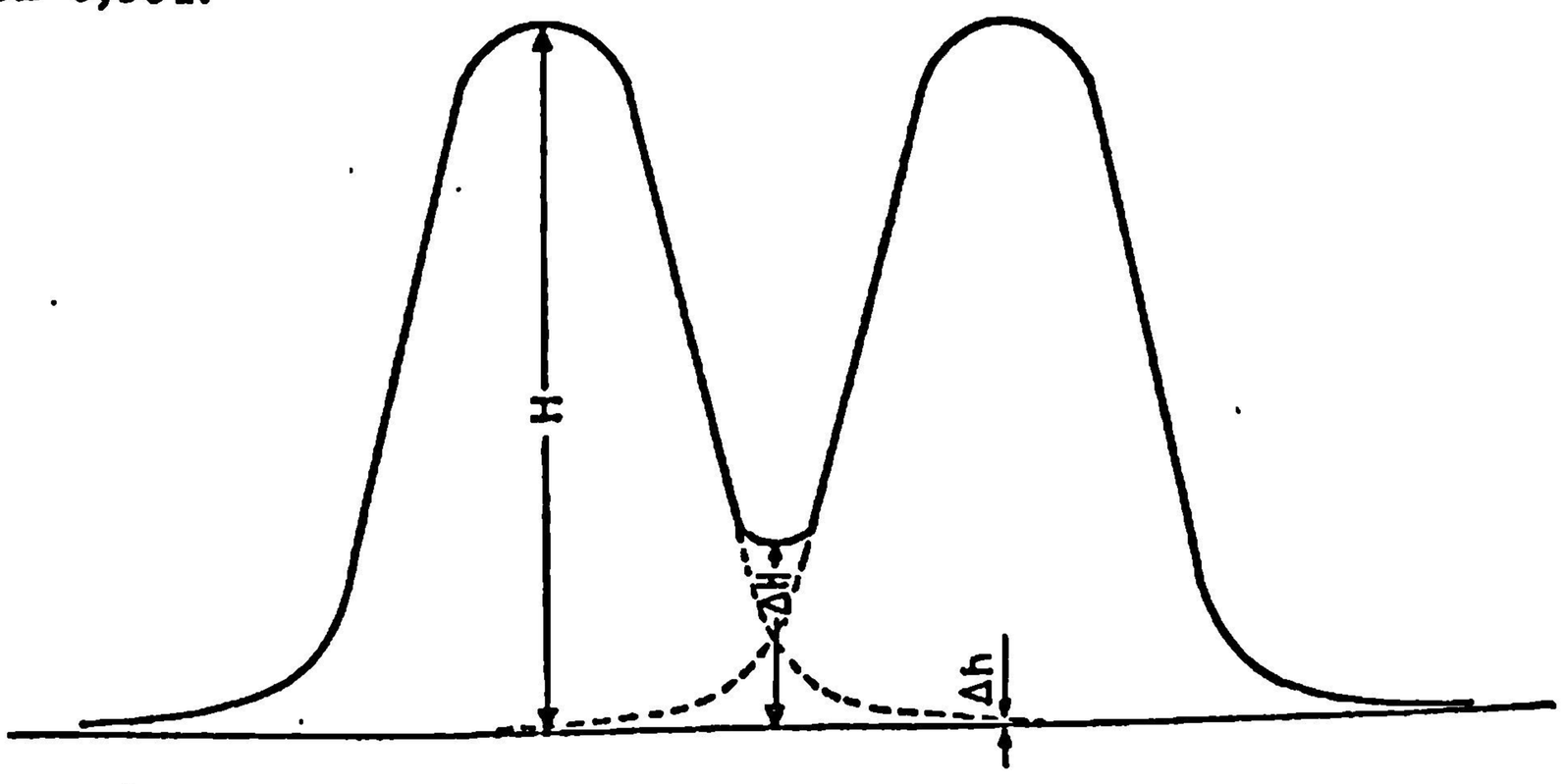
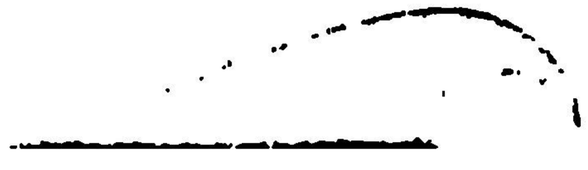


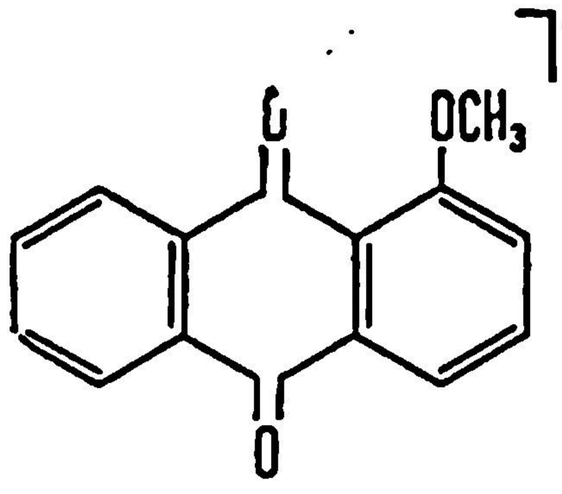
Fig. 1—7. Definirea puterii de rezoluţie.



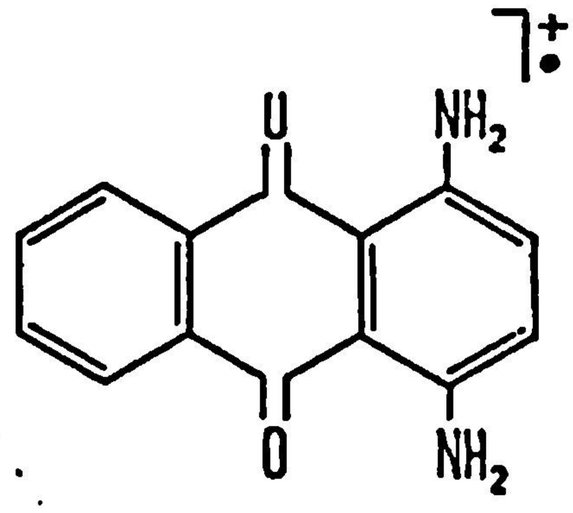
Puterea de rezoluție a spectrometrelor de masă cu o singură focalizare crește odată cu creșterea razei de curbură r a analizatorului și cu ridicarea potențialului accelerator V. Însă, din motive de ordin practic, acești parametri nu pot fi măriți nelimitat, astfel că puterea de rezoluție a acestor aparate nu depășește 10.000. Alți factori ce determină puterea de rezoluție a unui spectrometru de masă sînt lățimea s a fantei de intrare în tubul analizatorului și lățimea w a fasciculului ionic. Cel mai mare număr de masă m la care se poate obține o rezoluție a ionilor este dat de relația 1—7 unde r, s și w sînt exprimate în centimetri.

$$m = \frac{r}{w + s} \qquad (1-7)$$

La prima vedere s-ar putea crede că o putere de rezoluție de 10.000 este suficientă pentru separarea ionilor obișnuiți deoarece volatilitatea foarte redusă a substanțelor cu molecule atît de mari nu permite în mod practic înregistrarea spectrului. În realitate, în chimia organică nu se pune numai problema separării ionilor cu mase integrale diferite, ci și a acelora care diferă între ei prin fracțiuni de masă. De exemplu pentru rezolvarea ionilor moleculari ai 1-metoxi- și 1,4-diamino-antrachinonei, puterea de rezoluție necesară este 21.250



m = 238,1387



m = 238.1499

$$\left(\frac{m}{\Delta m} = \frac{238}{238{,}1499 - 238{,}1387} = \frac{238}{0{,}0112} = 21.250\right)$$

Atingerea unor puteri de rezoluție atît de ridicate este posibilă numai cu ajutorul spectrometrelor de masă cu dublă focalizare.

1.2.3.3. Analizatorul electrostatic. Spectrometre de masă cu dublă focalizare

În mod obișnuit, ionii cu același raport m/e posedă energii diferite la părăsirea camerei de ionizare. Diferența de energie provine din faptul că, pe de o parte, moleculele au energii termice diferite înainte de ionizare,

iar pe de altă parte, nu toţi ionii se formează pe suprafeţe riguros echipotenţiale. Datorită acestor diferenţe de energie, ionii care au acelaşi raport *m/e* vor focaliza pe o suprafaţă mai mare (deci nu într-un punct cum ar fi ideal), fapt ce limitează rezoluţia analizatorului magnetic. Dacă s-ar reuşi obţinerea fasciculelor de ioni de aceeaşi energie, focalizarea acestora ar fi mult îmbunătăţită. În practică, ioni monoenergetici se pot obţine trecînd un flux de ioni printr-un cîmp electrostatic radial în aşa-numitul *analizator electrostatic*. Raza de curbură a traiectoriei unui ion în cîmpul electrostatic (r_e) e dată de relaţia (1—8), unde E este voltajul aplicat între plăcile radiale ale analizatorului, iar V este tensiunea plăcilor acceleratoare

$$r_e = \frac{2V}{E} \qquad (1—8)$$

ale sursei de ioni. După cum rezultă din această ecuaţie, traiectoria unui ion nu depinde de masa acestuia ci numai de *energia* sa prin intermediul lui V (energia potenţială a unei particule de sarcină e este $e.V$). În acest fel, ionii de energie egală (indiferent de masă) vor descrie aceeaşi traiectorie şi vor focaliza împreună („focalizare de viteză").

Prin combinarea analizatorului electrostatic („focalizare de viteză") cu un analizator magnetic („focalizare de direcţie") se obţine un fascicul de ioni dublu focalizaţi, iar aparatele construite pe acest principiu se numesc spectrometre de masă cu dublă focalizare. În fig. 1—8 este dată schema de principiu a unui tip de spectrometru de masă cu dublă focalizare (după Nier), dar sînt cunoscute şi alte tipuri. Puterea de rezoluţie a acestor aparate atinge 70.000, fapt ce permite stabilirea formulei brute a unui ion prin determinarea exactă a masei sale (vezi § 2.2.4.2)

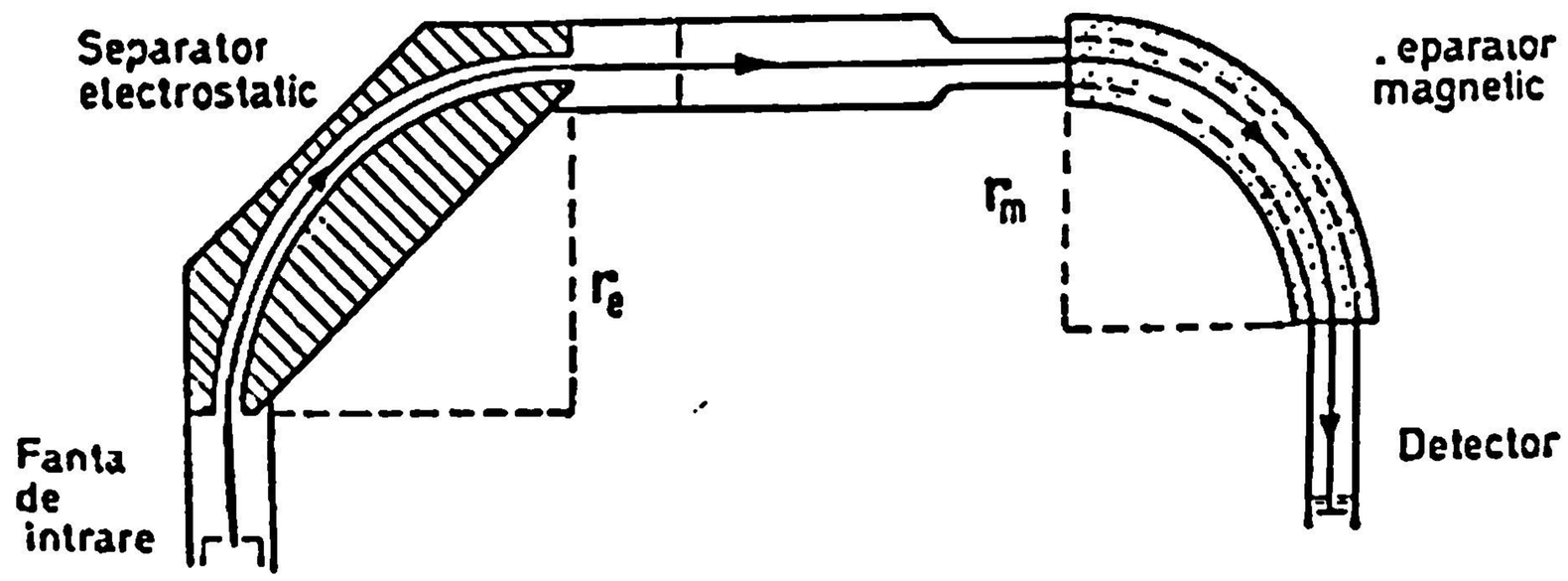


Fig. 1—8. Schema de principiu a unui spectrometru de masă cu dublă focalizare după Nier şi Roberts.
r_m — raza traiectoriei ionilor în cîmpul magnetic.
r_e — raza traiectoriei ionilor în cîmpul electrostatic.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.3.4. Analizatorul cu „timp de zbor"

Analizatorul cu timp de zbor realizează separarea ionilor pe un principiu complet diferit de cele amintite anterior și anume, dacă se accelerează mai mulți ioni ce posedă aceeași energie, cei cu mase mai mici vor dobîndi viteze mai mari (vezi ecuația 1—1). Astfel, dacă se stabilește o distanță fixă de parcurs, „timpul de zbor" necesar ionilor va varia în funcție de masa lor, cei mai ușori străbătînd distanța mai repede. Corelația dintre „timpul de zbor" t_z și masa ionilor (mai precis raportul m/e) rezultă scriind ecuația (1—9)

$$t_z = \frac{s}{v} \qquad (1—9)$$

(unde s este spațiul fix ce-l au ionii de parcurs iar v viteza ionilor) și înlocuind pe v cu valoarea sa din ecuația (1—10) (dedusă din ecuația 1—1)

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \qquad (1—10)$$

În acest fel se obține ecuația (1—11)

$$t_z = s\sqrt{\frac{m}{2eV}} \qquad (1—11)$$

care scrisă sub forma (1—12)

$$t_z = s\sqrt{\frac{1}{2V}} \cdot \sqrt{\frac{m}{e}} \qquad (1—12)$$

pune în evidență faptul că, dacă spațiul s și potențialul accelerator V se mențin constante, „timpul de zbor" este funcție de raportul m/e (ecuația 1—13)

$$t_z = k\sqrt{\frac{m}{e}} \qquad (1—13)$$

În mod practic, prin acțiunea electronilor în intervale de timp foarte scurte (0,25 μsec) și repetate asupra moleculelor în stare gazoasă, se obțin pulsuri de ioni de aceeași energie. Aceste pulsuri de ioni sînt apoi accelerate

Scanned with OKEN Scanner

de un cîmp electric şi lăsate să „zboare" printr-un tub evacuat cu lungime de aproximativ 1 metru, la capătul căruia este plasat detectorul de ioni. Ionul cel mai uşor va sosi primul la detector, iar ceilalţi vor fi înregistraţi treptat în ordinea crescătoare a masei. Pulsurile ionice sînt emise în tub cu o astfel de frecvenţă, încît ionul cel mai greu al unui puls să nu se suprapună cu ionul cel mai uşor al pulsului următor.

Puterea de rezoluţie a acestui tip de analizator este, evident, limitată de lungimea tubului; aparatele bine reglate ating totuşi rezoluţia de 1500. Deşi puterea de rezoluţie e relativ scăzută, spectrometrele de masă cu „timp de zbor" au o serie de avantaje cum ar fi: dimensiunile reduse, o bună reproductibilitate a spectrelor, timp foarte scurt de înregistrare. Acest ultim avantaj menţionat îl face să fie un instrument preţios în studiul speciilor cu viaţă scurtă, studii cinetice şi în cuplarea cu cromatografele în sisteme gaz-lichid.

Celelalte tipuri de analizatoare de ioni („radio-frecvenţă", „focalizare cicloidală") fiind mai puţin răspîndite, nu vor mai fi descrise în cele ce urmează.

1.2.4. Detectorul de ioni

Ca detector de ioni se foloseşte după caz:

— placa fotografică

— caja Faraday

— multiplicator de electroni

Plăcile fotografice se pretează bine la măsurători de înaltă rezoluţie. În aceste cazuri spectrele apar sub formă de linii, a căror grad de înnegrire (determinat la un densitometru) indică intensitatea ionilor respectivi.

Caja Faraday, utilizată ca detector de ioni, implică amplificarea curenţilor ionici cu ajutorul tuburilor electrometrice sau a condensatorilor vibranţi.

Pentru detectarea şi amplificarea curenţilor ionici slabi cel mai des utilizaţi sînt *multiplicatorii de electroni* secundari. Ionii ce au trecut prin fanta de ieşire a tubului analizatorului întîlnesc prima dată suprafaţa metalică a unei dinode de conversie şi cauzează emisia unui flux de electroni secundari. Aceştia sînt accelerați şi îndreptaţi asupra altei dinode, cauzînd o nouă emisie suplimentară de electroni. Prin repetarea acestui proces cu mai multe dinode, la colectorul final ajunge un flux puternic de electroni. Datorită sensibilităţii ridicate pe care o prezintă (un singur ion sosit la detector poate fi înregistrat), multiplicatorii de electroni secun-

dari se folosesc cu mult succes în cazurile cînd trebuie înregistrat spectrul unei cantități foarte mici de substanță cu volatilitate foarte redusă. Folosirea lor e limitată însă numai la măsurători calitative din cauza unor „efecte de discriminare" generate de faptul că randamentul de electroni secundari fiind dependent de un mare număr de parametri (masa, sarcina, energia și structura ionilor ce lovesc dinoda de conversie), este greu de exprimat printr-o formulă generală. Cu alte cuvinte, randamentul curentului format de electronii secundari nu e strict proporțional cu numărul ionilor căzuți pe dinodă.

1.2.5. Înregistratorul

Impulsurile succesive ale ionilor, detectate și amplificate, sînt înregistrate grafic cu ajutorul unui înregistrator. Înregistratorul spectrului de masă trebuie să îndeplinească două condiții foarte importante: în primul rînd, trebuie să fie capabil să înregistreze la fel de clar picurile foarte intense și cele foarte puțin intense, acestea din urmă fiind de multe ori de mare importanță, în interpretarea spectrului. În al doilea rînd, un spectru de masă conține un mare număr de picuri înguste și înghesuite (de exemplu spectrul unei substanțe cu greutatea moleculară cuprinsă între 200 și 400 are 150—350 de picuri). Înregistratorul trebuie să fie capabil să înregistreze acest spectru într-un timp cît mai scurt, întrucît prelungirea timpului de înregistrare duce, pe lîngă pierdere de timp, la scăderea intensității relative a picurilor corespunzătoare ionilor înregistrați mai tîrziu, ca urmare a consumului unei părți din substanță și deci a micșorării presiunii (concentrației) vaporilor săi.

Ambele condiții sînt realizate prin înregistrarea simultană pe hîrtie fotografică sensibilă la lumină ultravioletă (pentru a evita developarea) a devierilor unor spoturi punctiforme de lumină ultravioletă reflectate de o serie de 3—5 galvanometre cu oglindă de sensibilități diferite (de obicei sensibilitățile galvanometrelor sînt 1 :3 :10 :30 :100). Un semnal puternic deviază spotul celui mai sensibil galvanometru pînă în partea superioară a benzii de hîrtie, în timp ce galvanometrele cu sensibilitate mai scăzută sînt mai puțin deviate. În acest fel, spectrul de masă se prezintă ca o suprapunere a aceluiași spectru înregistrat cu 3—5 sensibilități diferite (figura 1—9). Înregistrările cu sensibilități scăzute permit măsurarea înălțimii picurilor („spectru pentru măsurare") iar înregistrarea cu sensibilitatea cea mai ridicată („spectru pentru numărare") facilitează „numărarea" spectrului, adică atribuirea masei corespunzătoare fiecărui ion.

Pentru ușurarea „numărării" majoritatea spectrometrelor de masă sînt prevăzute cu un instrument de marcare automată a masei, care imprimă cîte un semnal la fiecare 5 sau 10 unități de masă în partea de jos a benzii de înregistrare a spectrului.

Scanned with OKEN Scanner

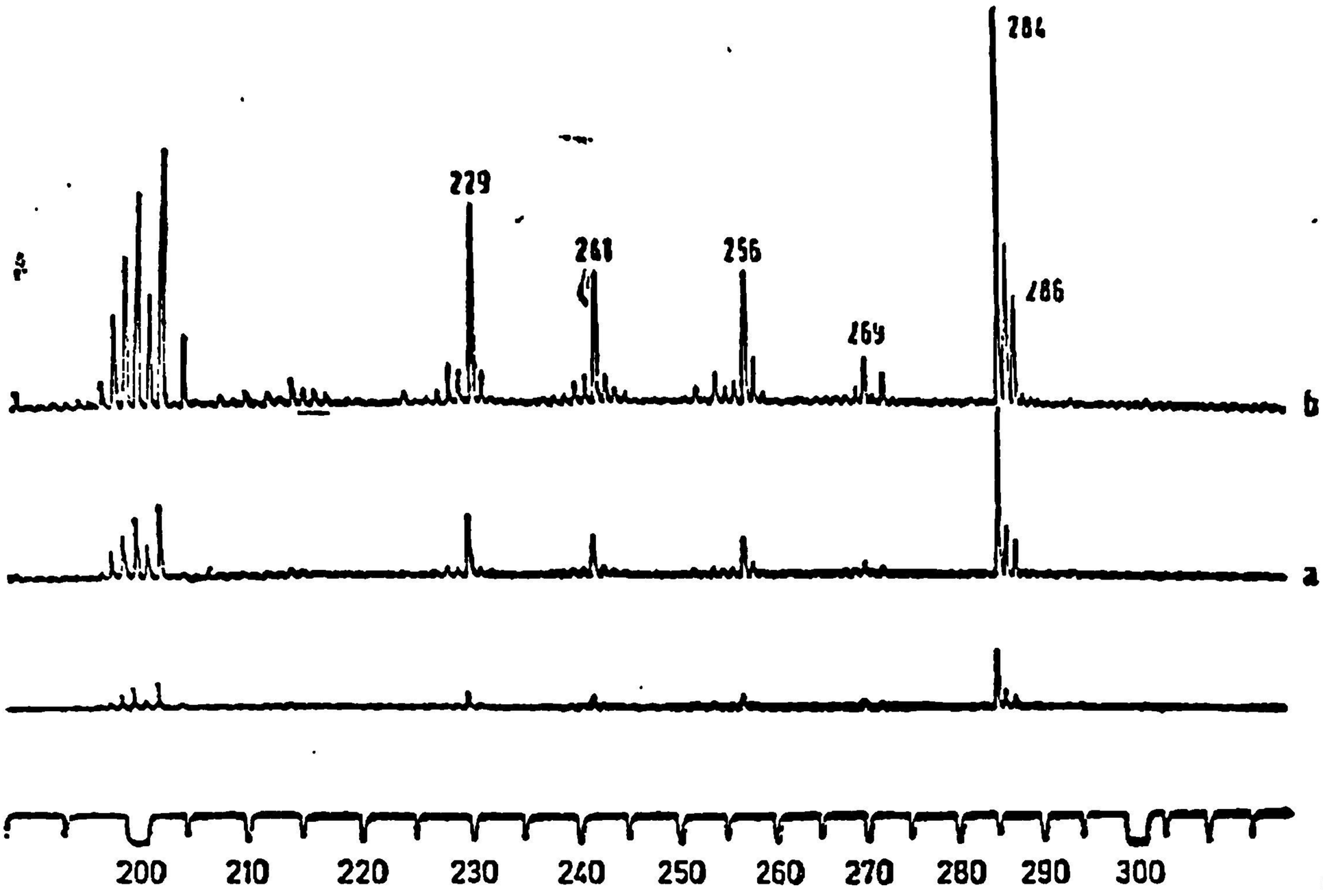


Fig. 1—9. Fragment dintr-un spectru de masă original înregistrat cu punct luminos.
a) spectru pentru măsurare
b) spectru pentru numărare.

1.3. SPECTRUL DE MASĂ

1.3.1. Înregistrarea spectrului

Înregistrarea corectă a spectrului de masă este o operaţie cu mult mai simplă decît înregistrarea unui spectru de rezonanţă magnetică nucleară. Totuşi, şi în acest caz, ca dealtfel în cazul tuturor metodelor spectroscopice, e necesar ca înaintea introducerii probei, să se aibă în vedere dacă caracteristicile aparatului permit obţinerea unui spectru în măsură să satisfacă realizarea scopului propus, dacă aparatul e pregătit pentru o nouă înregistrare etc.

1.3.1.1. Aprecierea caracteristicilor generale ale aparatului

De obicei spectrele de masă sînt înregistrate de la masa 12 pînă la greutatea moleculară a substanței. De aceea o primă condiție a înregistrării spectrului este ca aparatul să aibă un *domeniu de masă* ce depășește greutatea moleculară a substanței de cercetat. De fapt, spectrometrele de masă construite în ultimii ani pentru scopuri de chimie organică au domeniul de masă foarte larg. De exemplu, spectrometrul de masă Varian MAT Model CH-5 cu o singură focalizare, e prevăzut cu 3 domenii de masă în funcție de potențialul de accelerare al ionilor, după cum urmează:

1 — 1200 la 3 kV
1 — 1800 la 2 kV
1 — 3600 la 1 kV

Calitatea unui spectru de masă depinde de posibilitatea atribuirii corecte a masei pentru fiecare pic existent, adică de *rezoluția* cu care a fost înregistrat (vezi paragraful 1.2.3.2.). Puterea de rezoluție maximă a unui aparat e dată prin construcție. Ea se poate ajusta în funcție de necesități prin modificarea lățimii fantelor.

O bună separare a ionilor în analizator trebuie să fie însoțită de o capacitate a detectorului și înregistratorului de a înregistra separat fiecare specie de ioni detectată. Dacă *viteza de parcurgere a spectrului* („*scan*") e prea mare amplificatorul și înregistratorul nu au timp „să prelucreze" fiecare semnal, astfel că rezoluția spectrului scade. Pe de altă parte, micșorarea peste o anumită limită a vitezei de parcurgere a spectrului face ca ionii înregistrați mai tîrziu să aibă intensități relative mai scăzute ca urmare a scăderii concentrației probei (vezi paragraful 1.2.1.). Spectrometrele de masă moderne permit reglarea vitezei de parcurgere a spectrului de la o secundă pentru 10 unități de masă pînă la cîteva minute pentru un singur pic.

Pentru ca toate picurile ce interesează să fie suficient de intense e necesar ca *intensitatea fluxului de electroni* să fie potrivită la o valoare optimă. O intensitate prea mică (sub 10 μA) reclamă o cantitate prea mare de probă, în timp ce o intensitate prea mare (peste cîteva sute de μA) mărește fondul spectrului. De regulă, intensitatea curentului de ionizare se ajustează între 10 și 300 μA.

Înregistrarea spectrului la diferite *energii ale fluxului de electroni* permite obținerea unor informații prețioase privind fragmentarea (vezi § 2.2.2.2.) Electroni de diferite energii se obțin prin modificarea diferenței de potențial dintre filamentul emițător de electroni B și anoda de captare a electronilor D, schițate în figura 1—5. Cele mai uzuale domenii sînt cuprinse între 5—15 și 70—100 electron-volți.

Scanned with OKEN Scanner

1.3.1.2. Recunoaşterea şi îndepărtarea fondului

Înainte de introducerea probei trebuie verificat dacă în aparat nu sînt prezente resturi din substanţele înregistrate anterior. Aceste resturi apar în spectru cu picurile lor caracteristice formînd un fond al aparatului, care se însumează la spectrul propriu-zis al probei. Pentru observarea fondului se înregistrează un spectru „orb", adică se parcurge fără probă întregul domeniu al maselor cu sensibilitatea maximă a aparatului. Dacă în spectrul „orb" apar doar cîteva picuri, acestea se scad din spectrul probei. Dacă fondul este încărcat cu multe picuri, se procedează la „curăţirea" aparatului prin „spălarea" sa cu o probă (0,1 — 1 mg) dintr-un solvent polar (apă sau metanol) care are rolul de a îndepărta resturile de substanţă din locurile unde acestea sînt adsorbite. După aproximativ 10 minute se face legătura cu pompele de evacuare, se controlează fondul şi dacă e cazul operaţia de „spălare" a aparatului se repetă. În acest fel, aparatul e pregătit într-un timp scurt chiar şi pentru măsurători cantitative. Prezenţa urmelor de apă sau metanol, a căror ioni moleculari au masele 18 respectiv 32, nu deranjează decît arareori interpretarea spectrului unei substanţe cu greutate moleculară mai mare.

Substanţele greu volatile şi produşii de descompunere ai acestora, de cele mai multe ori nu se îndepărtează prin această metodă. În astfel de cazuri aparatul (mai precis sistemul de introducere a probei şi sursa de ioni) se încălzeşte la o temperatură de 250—350°C, în funcţie de construcţia aparatului. La această temperatură ridicată şi la presiune de 10^{-6} mmHg sînt îndepărtate practic toate resturile de substanţă care cauzează apariţia fondului. Durata acestei operaţii, la care se adaugă timpul necesar pentru răcirea aparatului, este însă mult mai mare decît cea a „spălării". Ea se execută de regulă, la interval de cîteva zile.

1.3.1.3. Introducerea probei

În paragraful 1.2.1. s-au descris două sisteme de introducere a probei în spectrometrul de masă. În cele ce urmează se va descrie succint cum se manipulează substanţa de la locul de reacţie pînă la sistemul de introducere a probei în aşa fel încît să se împiedice intrarea aerului în aparat.

Gazele sînt ţinute în vederea măsurătorii într-un balon sferic (A), prevăzut cu un robinet de vid (B) şi un şlif (C) (fig. 1—10).

Şliful asigură o legătură etanşă cu rezervorul de gaz al sistemului de introducere a probei. Prin deschiderea robinetului B, datorită presiunii scăzute din

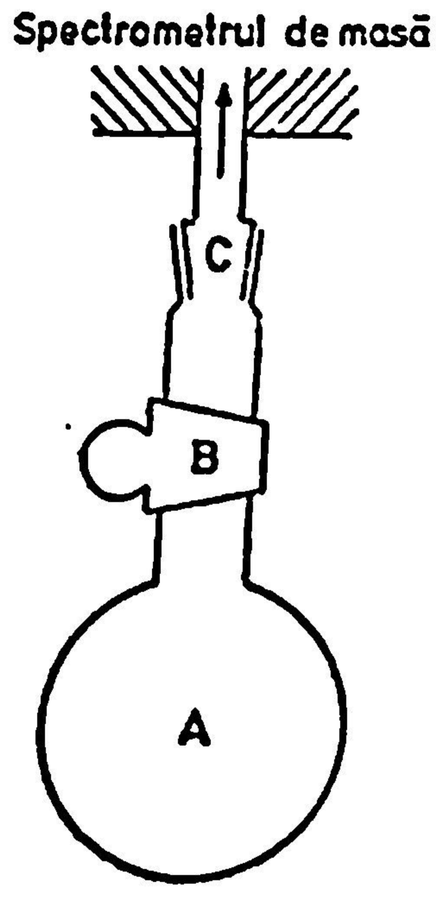


Fig. 1—10. Introducerea gazelor în spectrometrul de masă.

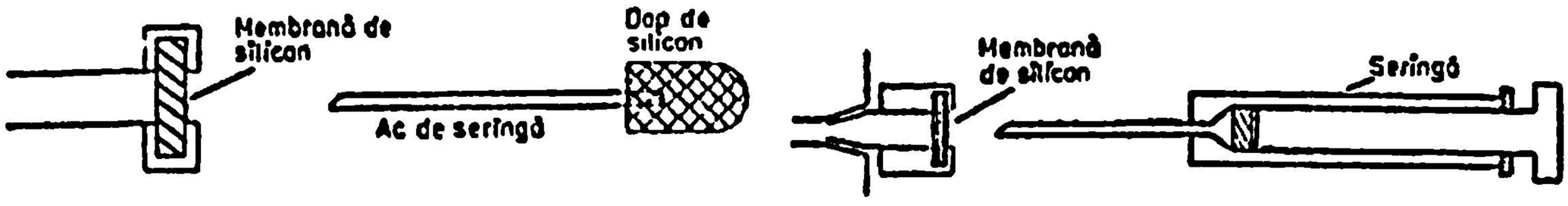


Fig. 1—11. Introducerea lichidelor cu un ac de seringă.

aparat, gazul din balonul A este aspirat în rezervorul de gaz și păstrat în vederea măsurătorii.

Pentru introducerea *lichidelor* se utilizează mai multe procedee care în esență constau în injectarea probei cu ajutorul unei seringi, sau cel mai simplu cu un ac metalic găurit (fig. 1—11).

Substanța se aspiră în interiorul acului, după care acesta se înfige cu un capăt într-un dop de silicon. Cu celălalt capăt se străpunge o rondea de silicon care împiedică intrarea aerului în spectrometrul de masă. Lichidul din interiorul acului se evaporă în incinta de presiune joasă a sistemului de introducere indirectă a probei și ajunge în rezervorul de gaz al acestuia.

Pentru studierea acelor lichide care, pe de o parte, prezintă pericolul descompunerii în sistemul de introducere a probei, iar pe de altă parte, introducerea directă ar provoca o volatilizare prea rapidă ce ar avea ca urmare obținerea de spectre greu reproductibile (vezi paragraful 1.2.1.), se folosește următoarea metodă: Proba se amestecă cu praf de cărbune spectral pur într-un mojar de agat și se introduce direct în sursa de ioni. Cărbunele activ împiedică o evaporare prea rapidă a substanței permițînd înregistrarea spectrelor în bune condiții. Metoda se pretează și în cazul lichidelor greu volatile sau foarte vîscoase.

Procedeele cele mai uzuale de introducere a probelor în stare solidă au fost descrise în paragraful 1.2.1.

În multe cazuri însă, datorită cantităților mici de substanță nu e posibilă o izolare obișnuită a probei în vederea înregistrării spectrului de masă. *Combinarea cromatografiei gazoase cu spectrometria de masă* s-a dovedit a fi o metodă foarte eficace în aceste cazuri, cu condiția ca proba să nu sufere nici o modificare în timpul trecerii prin coloana cromatografului și să fie suficient de volatilă pentru măsurarea spectrului de masă. Sistemul cromatograf de gaze-spectrometru de masă necesită un spectrometru cu o viteză mare de parcurgere a spectrului, în așa fel încît în cele cîteva secunde cît durează eluția unei componente să se poată înregistra un spectru constant. Această condiție o satisfac foarte bine spectrometrele de masă cu „timp de zbor", deși în ultimii ani s-au construit și aparate obișnuite cu deviație magnetică, care se pretează acestui scop.

Scanned with OKEN Scanner

1.3.1.4. Recunoaşterea unui amestec

Pentru interpretarea corectă a unui spectru de masă este foarte important ca proba să fie pură, deoarece, aşa cum s-a mai arătat, spectrul de masă conţine picurile tuturor componentelor din amestec. Amestecurile obişnuite se pot grupa în 3 categorii.

Amestecurile izomerilor se recunosc foarte greu întrucît compuşii au aceleaşi greutăţi moleculare, iar fragmentele lor sînt de aceeaşi natură.

Amestecurile a doi *compuşi homologi* sînt uşor de recunoscut prin existenţa unui pic cu 14 um (CH_2) mai uşor decît ionul molecular. Întrucît eliminarea unei grupe CH_2 din ionul molecular ar putea avea loc numai sub forma energetic nefavorabilă a unei carbene ($:CH_2$), este practic imposibil ca picul M—14 să se datorească unui fragment M—CH_2. Astfel, spre exemplu, dacă spectrul de masă al acidului miristic (M = 228) are prezente şi picurile *m/e* 214 şi 200, rezultă în mod clar existenţa homologilor inferiori (acidul tridecanoic respectiv lauric) în amestec (fig. 1—12*a*).

A treia categorie de amestecuri, formată din *compuşi aparţinînd diferitelor clase de substanţe*, se poate recunoaşte prin prezenţa anumitor picuri care, în mod logic, nu pot fi produse de scindarea moleculei. De exemplu, prezenţa unui pic molecular intens la *m/e* 131 urmată de un pic la *m/e* 121 (fig. 1—13*a*) indică prezenţa unui amestec, întrucît nu există nici o grupă de atomi cu masa 10, ce s-ar putea scinda. Picurile nelogice sînt cuprinse de regulă între M—5 şi M—14 precum şi între M—21 şi M—25.

Sînt uzuale încă cîteva metode de recunoaştere a unui amestec.

Distilarea fracţionată. Folosind sistemul de introducere directă a probei, aceasta se evaporă treptat în camera de ionizare. Dacă proba constă dintr-un amestec, prima dată se evaporă componenta cea mai volatilă. Din această cauză spectrul de masă înregistrat la o temperatură mai joasă are mai intense picurile provenite din componenta mai volatilă. În spectrele înregistrate după cîteva minute la o temperatură mai ridicată, intensitatea relativă a acestor picuri scade ca urmare a sărăcirii amestecului în fracţiunea mai volatilă. În figura 1—12 *b-d* se redă modificarea intensităţilor relative a picurilor corespunzătoare ionilor moleculari (*m/e* 200, 214 şi respectiv 228) într-un amestec de acid lauric, tridecanoic şi miristic prin distilarea fracţionată în spectrometrul de masă. Se observă că dacă în spectrul *b* înregistrat la început, picul de la *m/e* 200 este cel mai intens, în spectrul *d* înregistrat la o temperatură mai ridicată, intensitatea lui este mult micşorată, crescînd în schimb intensitatea picului *m/e* 228 datorat componentei mai grele şi deci mai puţin volatile.

Difuziune. S-a arătat că la folosirea sistemului de introducere indirectă a probei (§ 1.2.1.) substanţa în stare de vapori trece din rezervorul de gaz în camera de ionizare, difuzînd printr-un disc poros. Deoarece viteza de

Scanned with OKEN Scanner

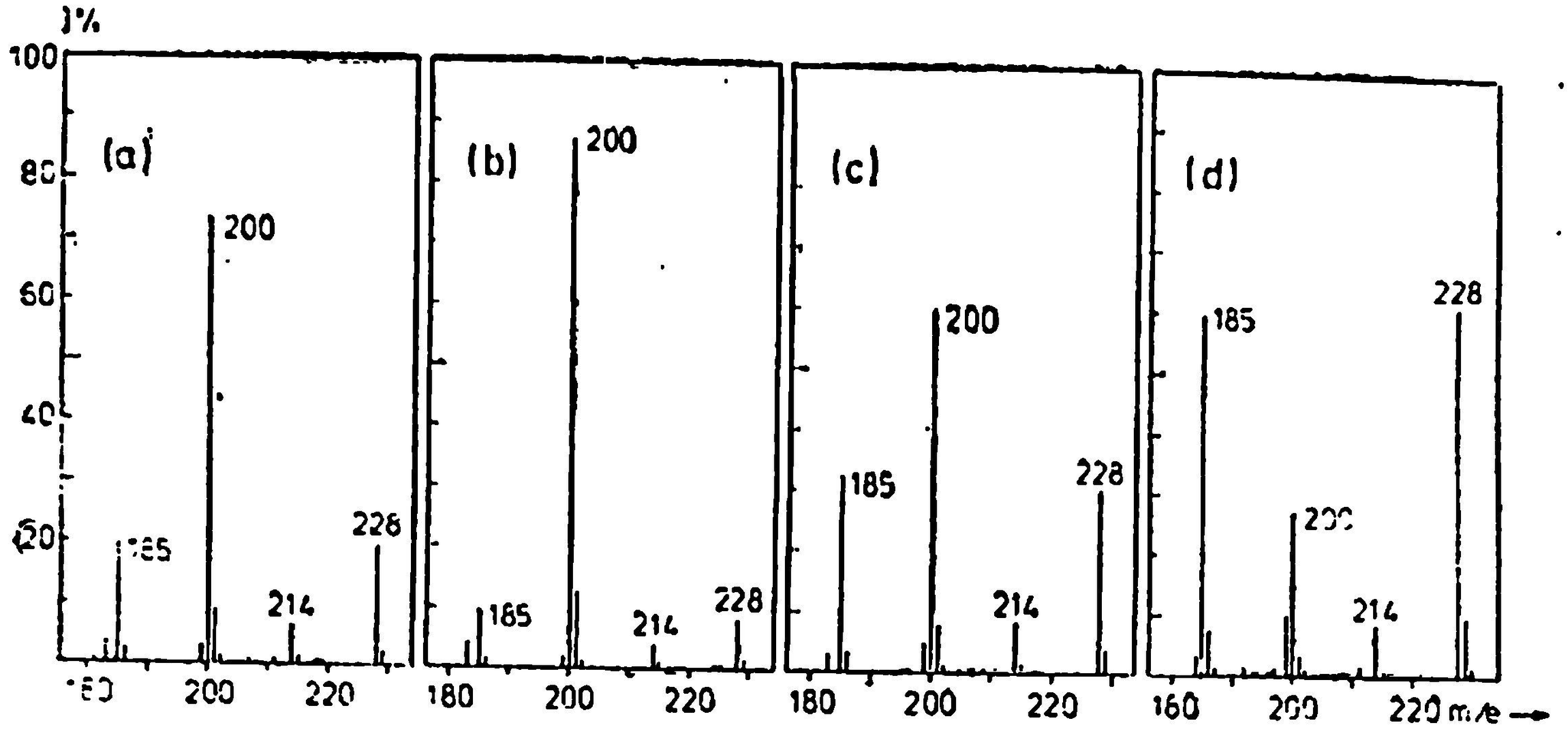


Fig. 1—12. Influența temperaturii asupra spectrelor de masă ale unui amestec de acid lauric, tridecanoic și miristic (M = 200, 214, 228)
a) spectrul amestecului
b-d) spectrele obținute în timp prin ridicarea treptată a temperaturii probei.

scurgere a gazelor prin orificii foarte mici este invers proporțională cu radicalul greutății moleculare, componentele mai ușoare vor difuza mai repede decît cele grele. Ca urmare amestecul de gaze difuzat la început este mai bogat în componenta ușoară decît amestecul propriu-zis din rezervorul de gaz. Pe măsură ce timpul trece, raportul componentelor difuzate se schimbă în favoarea componentelor grele. Prin înregistrarea spectrului unei substanțe pure la diferite intervale de timp, intensitatea relativă a picurilor rămîne aproximativ aceeași. Cînd este însă vorba despre un amestec de gaze intensitatea relativă a picurilor variază în timp în sensul descris mai sus, adică pe măsura trecerii timpului se observă o creștere a intensității picurilor corespunzătoare ionilor moleculari mai grei.

Micșorarea energiei electronilor. Scindarea unui electron dintr-o moleculă organică necesită, în funcție de natura substanței, o cantitate de energie cuprinsă între 8 și 15 electronvolți. Dacă energia electronilor se mărește treptat, imediat ce ea atinge valoarea necesară ionizării (potențial de ionizare) în spectrul de masă apar picurile ionilor moleculari (Fig. 1—13*c*). La energii mai mari ale electronilor, excesul de energie ajunge să provoace ruperea unor legăturii interatomice ale ionilor moleculari, ducînd la apariția fragmentelor (potențial de apariție). Astfel în fig. 1—13*b* se observă că la 12 eV, pe lîngă picurile *m/e* 121 și 131 corespunzătoare ionilor moleculari sînt prezente și picurile *m/e* 93 și 106. Randamentul ionilor crește odată cu creșterea energiei electronilor pînă la aproximativ 40 eV, după care rămîne aproximativ constant, dacă celelalte condiții rămîn aceleași. De aceea, pentru a obține spectre comparabile, energia electronilor se menține fixă la o valoare cuprinsă între 50 și 100 eV.

Scanned with OKEN Scanner

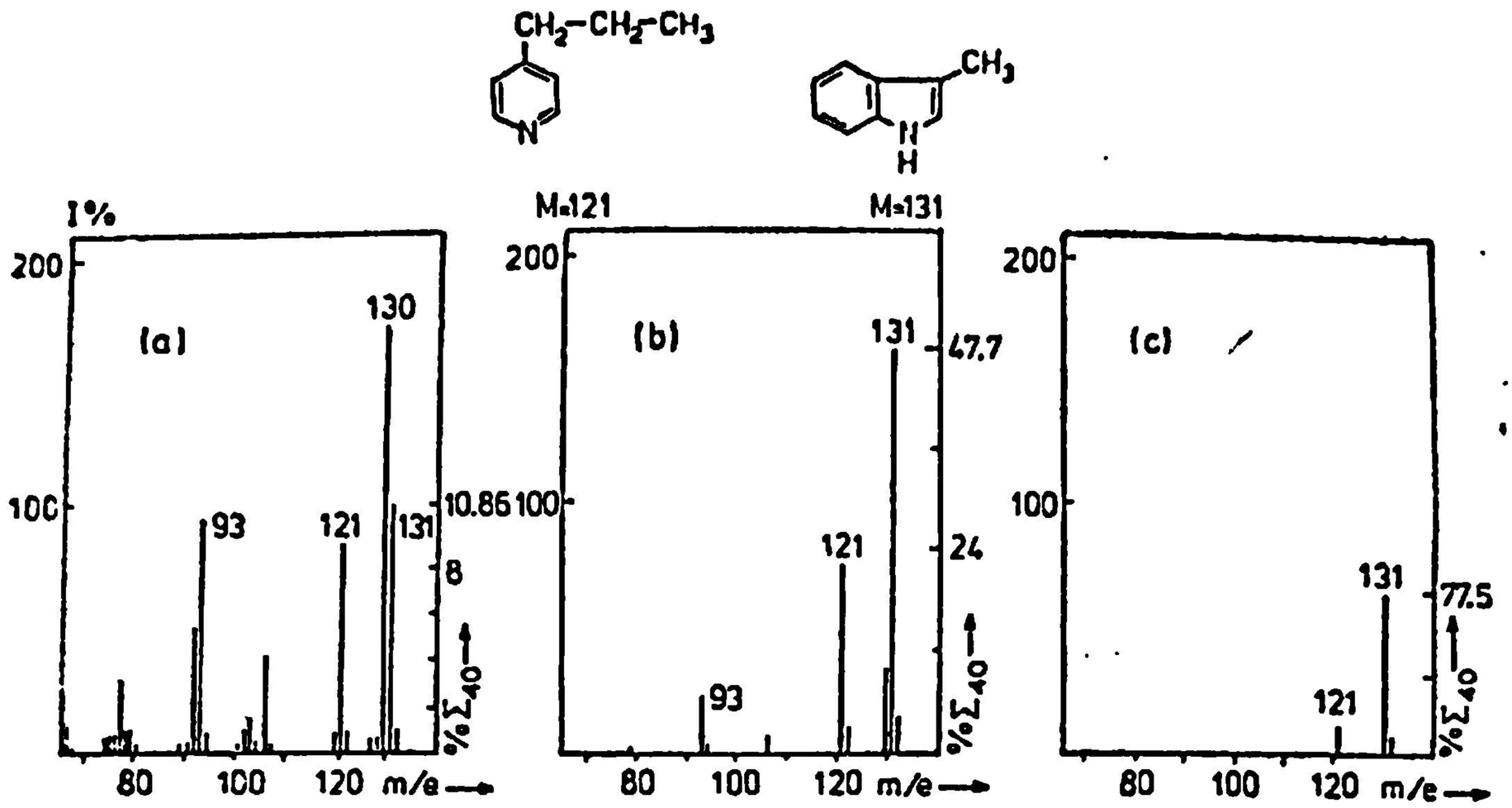


Fig. 1—13. Spectrele de masă ale unui amestec de 4-*n*-propilpiridină şi 3-metilindol înregistrate cu electroni de diferite energii: a) 70 eV, b) 12 eV, c) 9 eV.

Pentru a recunoaşte un amestec prin micşorarea energiei electronilor, se procedează la înregistrarea spectrelor la energii din ce în ce mai mici pînă la aproximativ 8 eV. Dacă substanţa e pură, de la o anumită energie în jos, în spectru apare doar un singur pic (cel corespunzător ionului molecular). Dacă e vorba de un amestec, apar picurile corespunzătoare tuturor ionilor moleculari.

Deşi această metodă are o mare generalitate, ea este inutilizabilă în cazul amestecurilor de substanţe cu greutăţi moleculare egale. De asemenea, întrebuinţarea metodei este condiţionată de clasele de substanţe ce compun amestecul. Astfel, după cum se va vedea mai departe ionii moleculari ai hidrocarburilor aromatice de exemplu, sînt foarte stabili. Pentru fragmentarea acestora e necesară o cantitate de energie ce depăşeşte cu mult potenţialul de ionizare. Acest fapt face ca ionii moleculari ai hidrocarburilor aromatice şi ai heterociclurilor să apară ca picuri intense, uşor de recunoscut chiar cînd sînt prezenţi numai în urme. În schimb, hidrocarburile alifatice, alcoolii alifatici etc. se scindează foarte uşor, uneori chiar sub influenţa temperaturii din camera de ionizare. Pentru studierea amestecurilor de substanţe din aceste clase e necesar ca pe lîngă micşorarea energiei electronilor să se scadă şi temperatura camerei de ionizare. Dacă amestecul este format din substanţe aparţinînd celor două clase de stabilitate extremă, există pericolul ca substanţa instabilă să nu poată fi observată.

Cu toate limitările ce le are fiecare din metodele descrise, sînt foarte rare cazurile cînd folosirea lor combinată dă rezultate eronate în recunoaşterea amestecurilor.

Scanned with OKEN Scanner

1.3.2. Pregătirea spectrului pentru interpretare

Spectrele de masă, așa cum sînt obținute la înregistrare sînt greu de utilizat în vederea interpretării. Faptul că ele sînt înregistrate pe benzi de hîrtie sensibile la lumină, lungimea mare a benzilor (cca 1,5 m. pînă la *m/e* 350), le face greu de păstrat și de manipulat. În plus, scara maselor nu e întotdeauna trasată și deci poziția picurilor (masa ionilor) nu e stabilită iar intensitatea lor nu e apreciată (vezi de ex. fig. 1—9). În cele ce urmează se vor descrie cîteva operații absolut necesare în vederea pregătirii unui spectru de masă pentru interpretare și păstrare.

1.3.2.1. Determinarea masei unui ion

La înregistrarea spectrelor de masă nu se poate folosi hîrtie calibrată în prealabil, deoarece o serie de parametri funcționali ai aparatului modifică distanța dintre picuri de la o măsurătoare la alta. În plus, scara maselor este logaritmică și nu liniară, fapt ce face ca determinarea masei unui ion, în special a celor cu masa peste 500, să fie foarte dificilă atunci cînd aparatul nu e prevăzut cu un înregistrator automat al maselor.

Pentru marcarea maselor e necesar să se găsească sau să se introducă în spectru un pic de referință de la care să înceapă marcarea. Aceste picuri de referință sînt date de anumite substanțe etalon menționate în cele ce urmează.

i) Oricît de multe precauții s-ar lua la introducerea directă a probei, în sursa de ioni ajung întotdeauna urme de apă, ceea ce face ca în fiecare spectru să fie prezente picurile *m/e* 17 (OH) și 18 (H_2O). Adeseori, odată cu proba sînt introduse urme de aer, care cauzează apariția picurilor *m/e* 28 (N_2), 32 (O_2) și 44 (CO_2). Ca etalon pot fi luate și picurile *m/e* 29, 41, 43, 55 și 57 reprezentînd fragmente de hidrocarburi ce apar ca produși finali de scindare a unui mare număr de substanțe organice. După o oarecare experiență, oricare din aceste picuri se poate recunoaște ușor, iar atribuirea maselor celorlalte picuri se face folosind „spectrul pentru numărare" (vezi fig. 1—9).

ii) Alte picuri de referință se pot obține introducînd un gaz rar odată cu proba. Pentru marcarea domeniului de mase mai joase se folosește argonul (pic la *m/e* 40), iar pentru un domeniu de mase mai mari, xenonul (picurile diferiților izotopi de la *m/e* 126 la 136).

iii) La introducerea directă a probei, în camera de ionizare pătrund urme de ulei de la pompele de vid. Acest ulei conține dioctilftalat care prezintă un pic intens la *m/e* 149, ce poate servi ca pic de referință în acest domeniu de mase.

Scanned with OKEN Scanner

iv) Pentru marcarea maselor pînă la aproximativ 600 se folosesc hidrocarburi perfluorurate. Acestea au volatilitate ridicată şi ca atare pot fi uşor îndepărtate din aparat.

Cel mai comod şi rapid procedeu de determinare a maselor constă în marcarea automată a acestora de către un sistem cu care e prevăzut aparatul (vezi § 1.2.5). Acest sistem prezintă de regulă o abatere de 0.3 — 0.4 um. la masa de 1000, ceea ce constituie în general o precizie acceptabilă.

Determinarea precisă a masei. Este cunoscut faptul că masele atomice nu sînt numere întregi. Astfel, dacă se consideră ca unitate atomică de masă 1/12 din greutatea izotopului ^{12}C, izotopii celorlalte elemente au mase fracţionare (anexa 1). Determinarea cu destulă exactitate (cu precizie la a patra zecimală) a masei unui ion cu ajutorul spectrometrelor cu dublă focalizare, permite stabilirea cu certitudine a formulei sale brute (vezi § 2.2.4.2).

Principiul determinărilor precise de masă este următorul: din ecuaţia 1—5 se observă că dacă intensitatea cîmpului magnetic şi raza fasciculului de ioni se menţin constante, masele m_1 şi m_2 a doi ioni sînt invers proporţionale cu potenţialele de accelerare (V_1 respectiv V_2) necesare ca să le imprime aceeaşi traiectorie

$$m_1 V_1 = m_2 V_2$$

Dacă masa m_1 este cunoscută se poate calcula masa m_2 prin măsurarea precisă a lui V_1 şi V_2. În acest scop se introduce în aparat proba necunoscută la care i se adaugă o substanţă ce se fragmentează în ioni de mase cunoscute. Pe ecranul osciloscopului se aduce concomitent picul unui ion al probei a cărui masă urmează să se determine şi picul unui ion de masă cunoscută provenit din substanţa de referinţă. Prin modificarea potenţialului accelerator se face ca picul ionului de masă necunoscută să se suprapună cu picul ionului de masă cunoscută („peak matching"). Întrucît modificarea potenţialului accelerator se poate citi foarte exact, devine posibilă o determinare foarte exactă a masei ionului necunoscut.

1.3.2.2. Intensitatea picurilor

În paragraful 1.1.2 s-a arătat că spectrul de masă permite, pe lîngă determinarea masei ionilor proveniţi din fragmentarea moleculei, şi aprecierea numărului relativ al ionilor aparţinînd fiecărei specii, prin evaluarea înălţimii picurilor.

Modul de fragmentare al moleculelor este independent de tipul de construcţie a aparatului, astfel că prin măsurarea aceleiaşi substanţe cu aparate diferite, (evident în aceleaşi condiţii de înregistrare) se obţin de fiecare dată aceleaşi fragmente, adică aceleaşi picuri. Intensităţile picurilor depind însă foarte mult de natura aparatului precum şi de alţi factori

Scanned with OKEN Scanner

cum ar fi energia electronilor, intensitatea curentului electronic, temperatura din camera de ionizare etc. Din această cauză, o reproducere exactă în scopuri cantitative a spectrelor de masă este posibilă numai dacă se lucrează cu același aparat și se mențin aceiași parametri de înregistrare.

Dacă spectrele sînt înregistrate în condiții și cu aparate diferite, se poate aprecia influența diferiților factori asupra intensității picurilor, astfel că spectrele pot fi utilizate pentru comparare în scopuri calitative. Din aceste considerente pentru fiecare spectru înregistrat se indică și condițiile de înregistrare (temperatura de evaporare a probei, temperatura camerei de ionizare, curentul de ionizare, energia electronilor, modul de introducere a probei, tipul aparatului). În figura 1—14 este ilustrată influența temperaturii sursei de ioni și a tipului de aparat asupra spectrului *n*-triacontanului.

Pentru a standardiza intensitățile picurilor e necesar să se măsoare înălțimea fiecăruia dintre ele. Picul cel mai înalt numit „pic de bază" este considerat egal cu 100, iar valoarea celorlalte picuri se exprimă în procente față de acesta (intensitate relativă procentuală, notată de obicei I%). Operația e cunoscută sub denumirea de „normalizare" a spectrului. În acest fel intensitatea procentuală a fiecărui pic reprezintă abundența relativă procentuală a speciei de ioni respective.

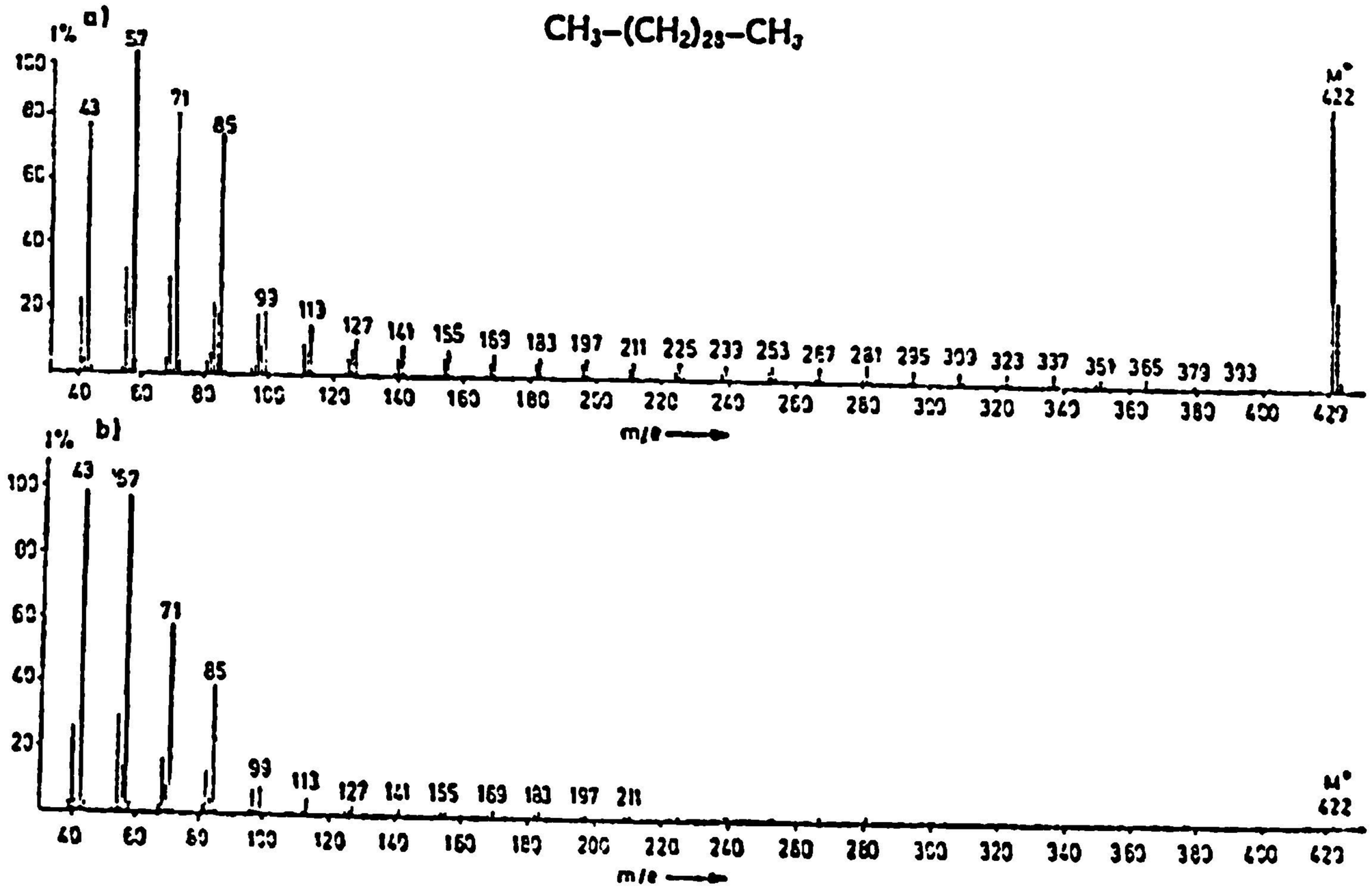


Fig. 1—14. a) Spectrul de masă al n-triacontanului înregistrat la o temperatură a sursei de ioni de 70°C cu un aparat CH-4. b) Spectrul aceleiași substanțe înregistrat la o temperatură a sursei de ioni de 350°C cu un aparat CEC—103c.

Scanned with OKEN Scanner

1.3.2.3. Prezentarea datelor

Odată stabilite valorile *m/e* şi I% pentru fiecare pic, datele se pot prezenta fie sub formă de tabel, fie grafic.

Forma tabelară de prezentare a datelor cuprinde valorile *m/e* (în ordine crescătoare sau descrescătoare) a tuturor picurilor ce apar în spectru precum şi intensităţile relative respective (tabelul 1—1). Datele redate în această formă permit o exprimare mai precisă a intensităţii tuturor picurilor, în schimb spectrul apare puţin expresiv şi în plus necesită un spaţiu grafic relativ mare.

Tabelul 1—1.

Spectrul de masă al acidului propionic redat sub formă de tabel.

m/e	I%	*m/e*	I%	*m/e*	I%
25	5,2	41	1,2	53	6
26	38	42	1,3	54	2,3
26,5	0,15	43	5,8	55	7,4
27	74	44	14	56	2,6
				71	4,3
27, 5	0,26	45	32	72	100
28	12	46	2,5	73	3,5
29	4,3	52	1,4	74	0,48

Prezentarea grafică a spectrelor de masă constă în trasarea unor diagrame care au ca abscisă valorile *m/e*, iar ca ordonată I%. Fiecare pic este astfel redat de o linie verticală a cărei poziţie pe abscisă indică valoarea *m/e*, iar înălţimea ei reprezintă intensitatea relativă procentuală a ionului respectiv (fig. 1—15). Deşi spectrele de masă astfel redate nu conţin de obicei picurile a căror intensitate este sub 1%, ele se pretează totuşi foarte bine pentru compararea mai multor substanţe.

De multe ori, însă este mai sugestiv ca în locul abundenţei relative procentuale a fiecărei specii de ioni să se exprime contribuţia procentuală ce îi revine fiecărei specii de ioni în transportul sarcinilor electrice de la sursa de ioni la detector. Cu alte cuvinte, acest mod de exprimare a intensităţii redă participarea fiecărei specii de ioni la formarea curentului ionic

Scanned with OKEN Scanner

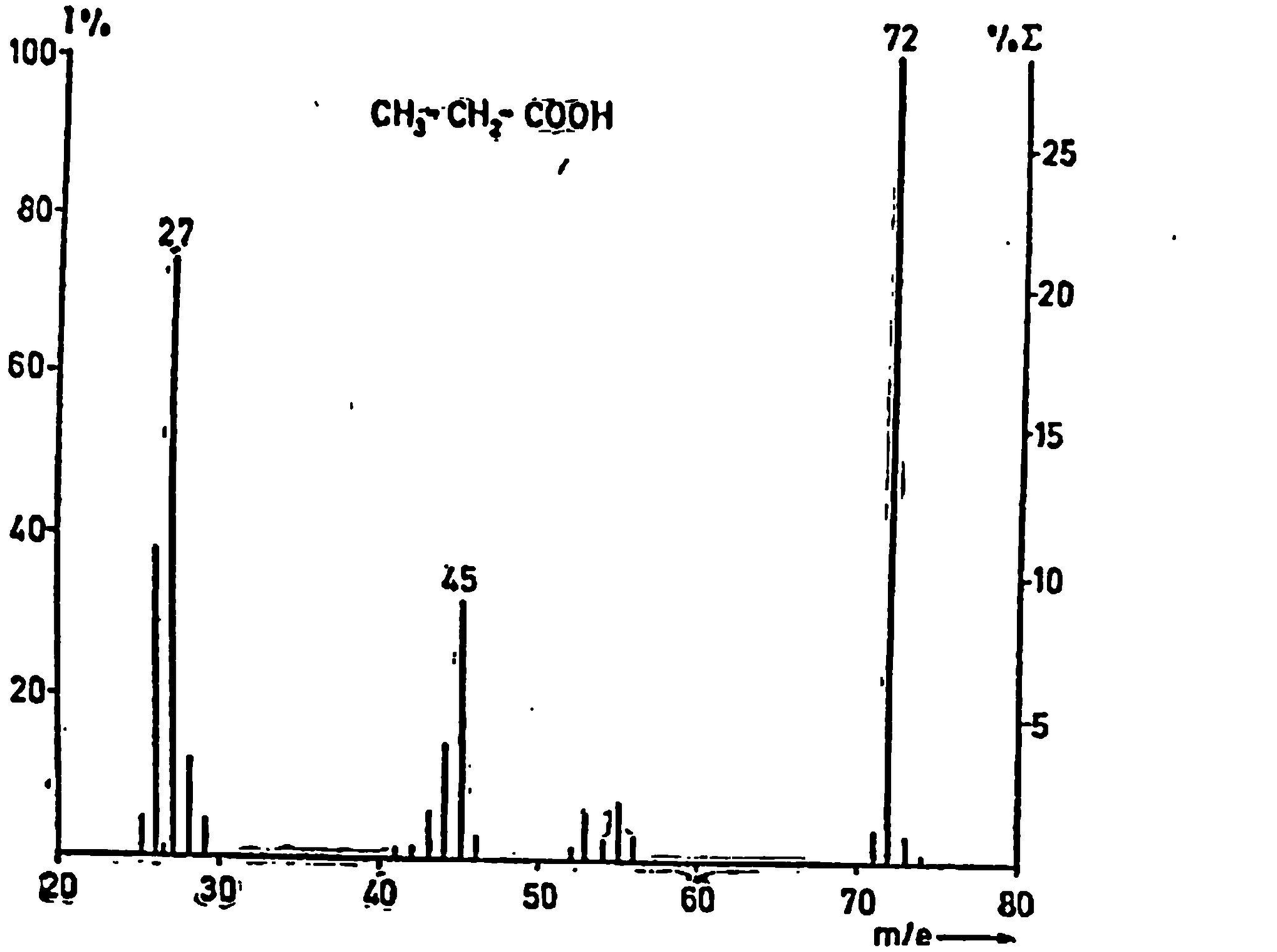


Fig. 1—15. Spectrul de masă al acidului propionic redat sub formă de diagramă.

total, adică abundența absolută a fiecărui fel de ioni. Pentru a găsi curentul ionic total se adună înălțimile tuturor picurilor (sau, mai bine, valorile normalizate ale acestora) de la o anumită valoare *m/e* în sus. Contribuția procentuală a fiecărui ion la curentul ionic total se calculează apoi ușor. Ea se notează prin simbolul % Σ_m unde *m* reprezintă masa ionului de la care se începe adunarea înălțimii picurilor. Astfel valoarea contribuției procentuale la curentul ionic total a ionului *m/e* 72 din fig. 1—15 considerînd ionii de la $m = 25$ în sus este 28,3% Σ_{25}. Spectrele de masă astfel exprimate au trecute pe ordonată valorile % Σ_m în locul intensității relative procentuale (I%). Adeseori însă, se redau ambele valori pe aceeași diagramă (vezi fig. 1—15). Exprimarea intensității picurilor în % Σ_m este foarte utilă în compararea izomerilor.

În ultimii ani, spectrometrele de masă se cuplează cu calculatoare electronice de prelucrare a datelor care, alături de alte operații, efectuează marcarea maselor, normarea spectrului, astfel că acesta din urmă este redat gata pregătit pentru interpretare.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 2

TIPURI DE IONI ÎN SPECTRELE DE MASĂ ALE COMPUȘILOR ORGANICI

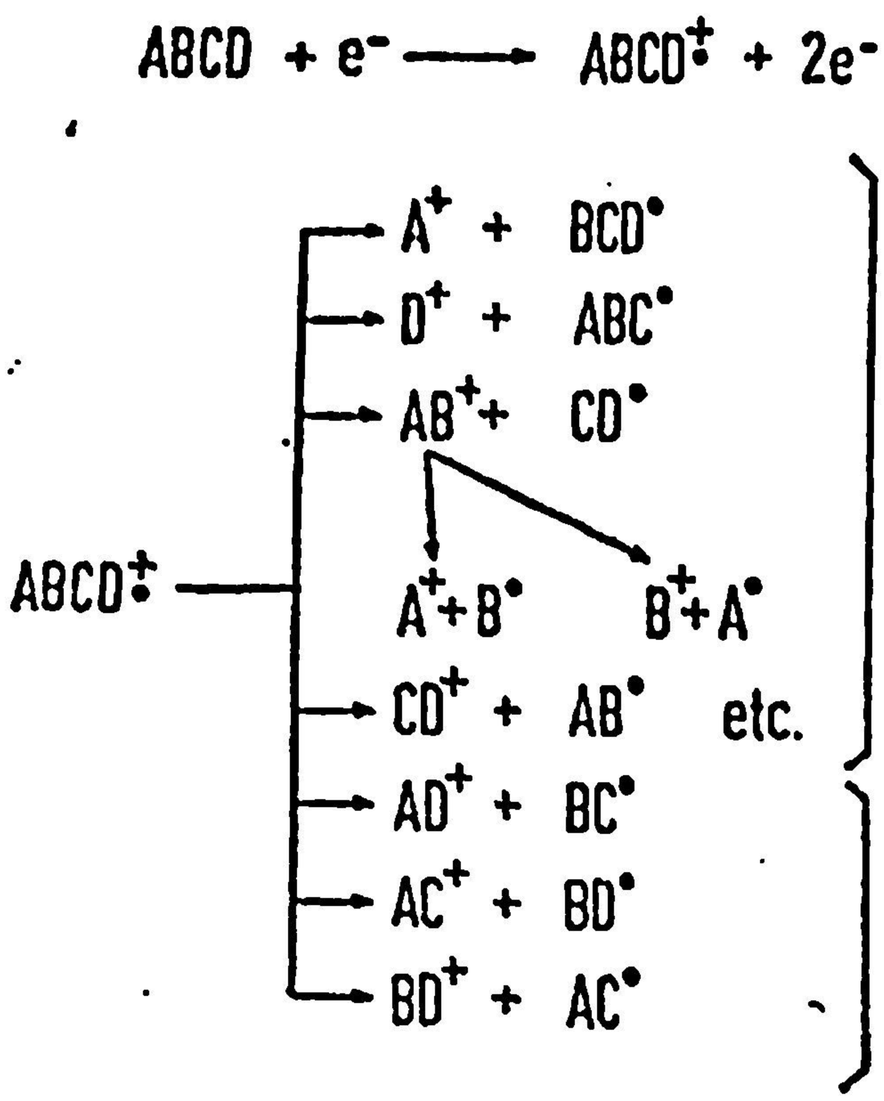
2.1. GENERALITĂȚI. FACTORII CE INFLUENȚEAZĂ ABUNDENȚA IONILOR

Un spectru de masă poate fi înregistrat în diferite scopuri : identificarea produsului cu o probă autentică, analiza cantitativă a unui amestec a cărui compoziție calitativă e cunoscută, sau în vederea determinării structurii unei substanțe prin interpretarea detaliată a spectrului. Primele două cazuri enumerate nu necesită nici o cunoștință privind procesul de fragmentare, atîta timp cît există la dispoziție spectrele calibrate ale compușilor puri. În cel de al treilea caz însă, e necesară o discutare amănunțită a tuturor informațiilor ce se pot obține din analiza picurilor corespunzătoare tuturor ionilor existenți.

S-a mai menționat că energia necesară pentru ionizarea unei molecule organice sau pentru ruperea unei legături covalente este de ordinul a 10 eV. Spectrele de masă se obțin însă, de obicei, folosind fluxuri de electroni cu energii de 50—70 eV. Acest exces de energie face ca moleculele să sufere, pe lîngă ionizare, o serie de fragmentări și transpoziții. Multe din aceste fragmente au sarcină pozitivă și sînt cele care prezintă cea mai mare importanță în spectrometria de masă. Simplificînd considerabil lucrurile, marea varietate a ionilor (dacă nu se specifică altfel e vorba de ioni pozitivi) dintr-un spectru de masă, poate fi prezentată ca provenind prin înlăturarea unui electron dintr-o moleculă, cînd se formează așa-numitul „ion molecular" sau „ion de origine" (2—1). Acest ion suferă apoi o serie de fragmentări prin ruperea legăturilor mai slabe ducînd la obținerea „ionilor-fragmente" sau a „ionilor de fragmentare" (2—2). Astfel, în cazul unei molecule ipotetice ABCD, formarea diferitelor tipuri de ioni poate fi prezentată schematic ca în schema de la pag. 46.

Privind numărul mare de ioni ce se pot forma dintr-o moleculă cu numai 4 atomi, este de presupus că moleculele cu un număr mai mare de atomi vor prezenta spectre de masă cu o sumedenie de picuri. Această fragmentare a moleculelor decurge oare întîmplător, sau ea poate fi prevăzută? De ce abundența unor ioni este foarte diferită de cea a altora?

Acestor întrebări caută să răspundă diferitele teorii asupra spectrelor de masă care, pe baza anumitor considerații teoretice, încearcă să calculeze și abundența ionilor. Întrucît atît „teoria statistică" cunoscută și sub numele de „teoria cuasiechilibrului" cît și „teoria excitației primare" interesează



Ioni moleculari. (2—1)

Ioni de fragmentare (2—2)

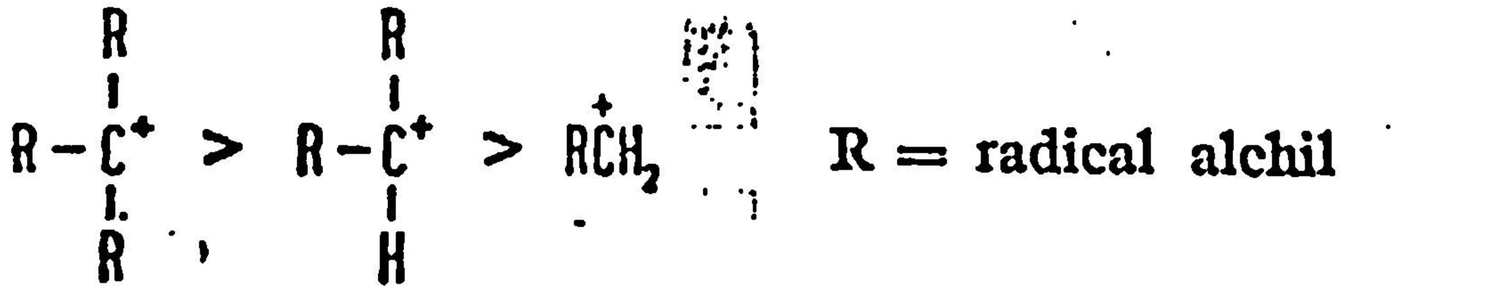
Ioni de transpoziţie (2—3)

Ioni de coliziune (2—4)

mai puţin din punctul de vedere al interpretării spectrelor de masă, în cele ce urmează se vor reda principalele aspecte ale „teoriei fizico-organice".

Pe baza studierii unui mare număr de spectre ale produşilor cu structură cunoscută, McLafferty a observat că există o asemănare între fragmentele obţinute prin disocierea ionilor pozitivi formaţi în spectrometrul de masă şi cele formate în alte procese cum ar fi fotoliza, piroliza, electroliza. Cu alte cuvinte, labilitatea legăturilor, stabilitatea ionilor pozitivi şi a fragmentelor neutre este guvernată de aceiaşi factori cu care chimistul organician s-a familiarizat în chimia organică clasică.

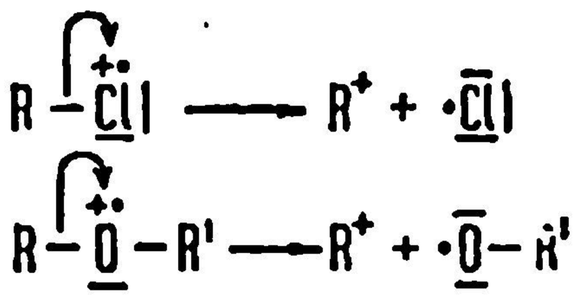
Efecte inductive. Influenţa efectului inductiv asupra stabilităţii ionilor este foarte bine ilustrată în cazul carbocationilor, unde, după cum se ştie, ea variază în ordinea: terţiar > secundar > primar.



Efectul inductiv respingător de electroni (efect +I) al grupelor alchil conferă carbocationului terţiar cea mai mare stabilitate ca urmare a difuzării interne a sarcinii pozitive.

Această ordine a stabilităţii carbocationilor este regăsită şi în spectrele de masă ale hidrocarburilor (vezi de exemplu fig. 2—2*c* şi 2—2*d*).

Unele grupe funcţionale pot influenţa descompunerea unui ion prin efectul lor atrăgător de electroni (efect—I). Astfel, efectul atomului de clor sau de oxigen constă în atragerea perechii de electroni ai legăturii adiacente, fapt ce facilitează formarea carbocationului R^+

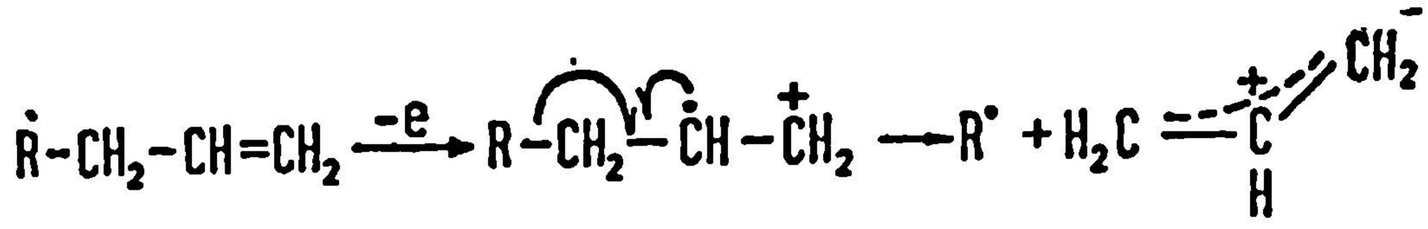


(Săgeata curbată ↷ se foloseşte pentru a indica deplasarea unei perechi de electroni, spre deosebire de cîrlig ↶ care indică deplasarea unui singur electron). Din acelaşi motiv ionii Cl^+ şi OR^+ prezintă picuri puţin intense în spectrele produşilor de acest tip.

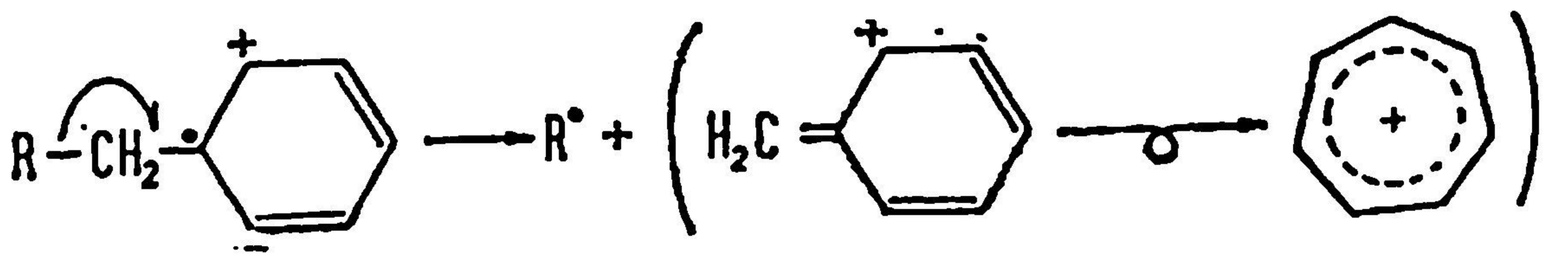
Influenţa relativă a substituenţilor cu efect—I asupra spectrelor de masă respectă în general următoarea serie:

$$Cl > Br, O, S > I \gg N, C, H$$

Efecte de rezonanţă. Stabilizarea prin rezonanţă a unui ion are ca efect creşterea abundenţei sale în spectrul de masă. Ca urmare legătura alilică de ex., este foarte uşor scindată.



În mod similar se poate formula scindarea benzilică. S-a dovedit că ionul format în acest caz nu are structură benzilică ci se transpune în forma

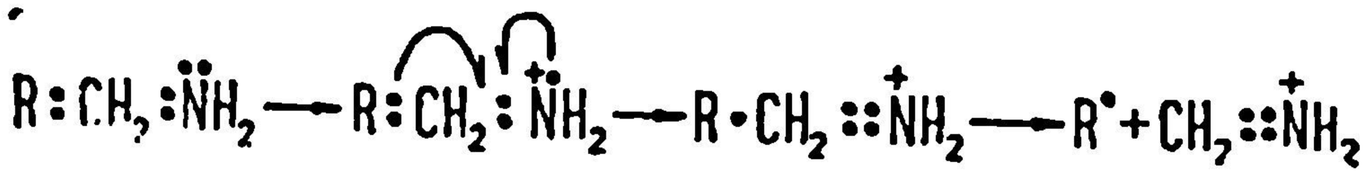


stabilizată prin rezonanţă a ionului de tropiliu (Semnul ⊸ simbolizează o „transpoziţie de schelet" vezi § 2.3.7).

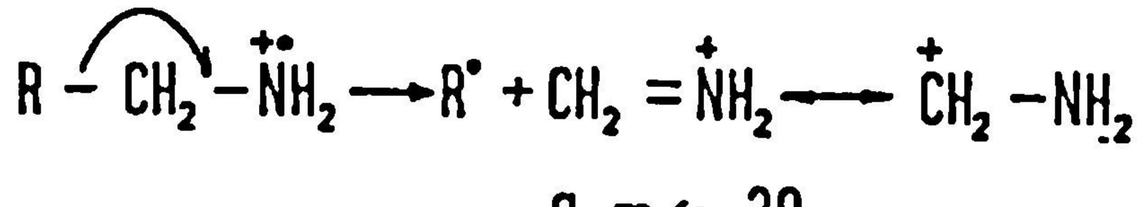
Formarea unei noi legături. Introducerea în molecula unei hidrocarburi a unui heteroatom care posedă electroni neparticipanţi în învelişul exterior cum ar fi azotul, oxigenul, sulful, cauzează modificări foarte semnificative în spectru. Acest fapt se explică postulînd că înlăturarea unui electron neparticipant al heteroatomului necesită cea mai mică cantitate de energie. Ca urmare a pierderii unui electron, heteroatomul devine pentru început,

centrul de localizare al sarcinii pozitive. Acest concept de „localizare a sarcinii" introdus de Djerassi a adus mari servicii spectrometriei de masă, permiţînd stabilirea căilor favorabile de fragmentare a unei molecule.

Ca urmare a ionizării, heteroatomul posedă un electron desperecheat, devenind astfel un *centru radicalic*. Acest radical are, ca şi alte specii radicalice, o mare reactivitate, însă, datorită presiunii scăzute din spectrometrul de masă, el este împiedicat să participe la reacţii intermoleculare. În contrast cu un centru radicalic dintr-un orbital de legătură, electronul desperecheat al heteroatomului poate participa la *formarea unei noi legături*, fapt ce constituie forţa motrice a reacţiei de descompunere a ionului. De exemplu în cazul ionului molecular al unei amine, azotul cedează electronul desperecheat pentru a forma o legătură dublă carbon-azot. De remarcat că al doilea electron al legăturii noi provine din legătura carbon-



carbon adiacentă, fapt ce duce la slăbirea şi apoi la scindarea acesteia. Această reacţie se scrie mai simplu astfel:

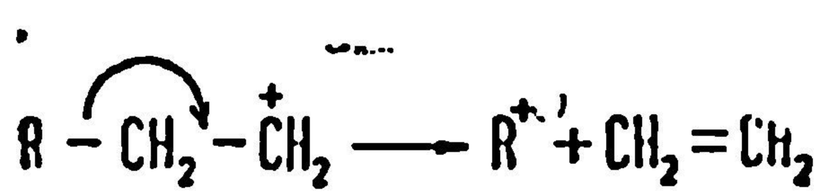


a, m/e 30

Ionul *a* este atît de stabil, încît lui îi corespunde ionul de bază în spectrele aminelor alifatice primare (vezi acolo).

Aceşti ioni stabili sînt de fapt ioni „oniu" iar formarea lor este caracteristică unui mare număr de clase de substanţe: alcooli, eteri, tioli etc.

Eliminarea unei molecule mici. S-a observat că o serie de fragmente caracteristice ale spectrelor de masă provin prin eliminarea unor molecule mici (CO, N_2, C_2H_2, H_2CO, HCN) din ionul molecular sau din ionii de fragmentare. Astfel, un ion de hidrocarbură $R-CH_2-\overset{+}{C}H_2$, poate elimina o moleculă de etilenă.



Se observă că acest tip de fragmentări implică deplasarea sarcinii pozitive la alt centru precum şi formarea de noi legături. Forţa motrice a acestor reacţii constă în stabilitatea deosebită a moleculelor neutre eliminate, cuplată cu stabilitatea ionilor formaţi.

Scanned with OKEN Scanner

Rezumînd aceste consideraţii asupra factorilor de bază care influenţează abundenţa ionilor se poate spune că principalele picuri în spectrul de masă al unui produs corespund *ionilor celor mai stabili obţinuţi prin căile de reacţie cele mai favorabile* din punct de vedere energetic.

Cele mai favorabile căi de descompunere a ionilor sînt determinate de un număr de forţe motrice:

1) stabilizarea sarcinii pozitive a unui ion prin efecte inductive sau mezomere;
2) eliminarea celor mai stabili produşi;
3) structura spaţială privilegiată (de ex. „efectul orto").

2.2. Ioni moleculari

2.2.1. Formare şi stabilitate

Ionizarea unei molecule are loc prin pierderea unui electron conform ecuaţiei

$$M + e^- \rightarrow M^{\dagger} + 2e^-$$

cînd se formează un radical-cation numit „ion molecular" sau „ion de origine". Simbolul $M^{\dagger}$ propus pentru ionul molecular nu este acceptat de unii autori pe motivul că el indică, pe lîngă lipsa unui electron, existenţa unui electron în plus faţă de cei ai moleculei iniţiale însăşi. Menţinerea lui este însă utilă pentru a scoate în evidenţă faptul că ionul molecular este un ion „cu număr impar de electroni" simbolizat în general $X^{\dagger}$. Aşa cum se vede mai departe, pentru explicarea şi clasificarea reacţiilor de fragmentare este adeseori necesar şi convenabil să se facă distincţie între „ionii cu număr par de electroni" şi „ionii cu număr impar de electroni" (radical-ioni).

Pentru a avea loc ionizarea este necesar ca energia fluxului de electroni să fie egală sau mai mare decît potenţialul de ionizare al moleculei M. Potenţialele de ionizare ale moleculelor organice sînt cuprinse, de regulă, între 7 şi 15 eV (de ex. 9,24 eV pentru benzen, 13,1 eV pentru metan). Cu cît potenţialul de ionizare al unei molecule este mai scăzut, cu atît îndepărtarea unui electron este mai uşoară şi deci probabilitatea formării ionului molecular respectiv este mai mare. De exemplu, îndepărtarea unui electron din sistemul electronilor π ai benzenului necesită mai puţină energie, şi este deci mai probabilă, decît smulgerea unui electron σ dintr-o hidrocarbură saturată.

Dacă energia fasciculului de electroni este egală cu potenţialul de ionizare al moleculei, pentru ca ionizarea să aibă loc e necesar ca electronul să-şi transfere moleculei întreaga sa energie. În acest caz se formează puţini

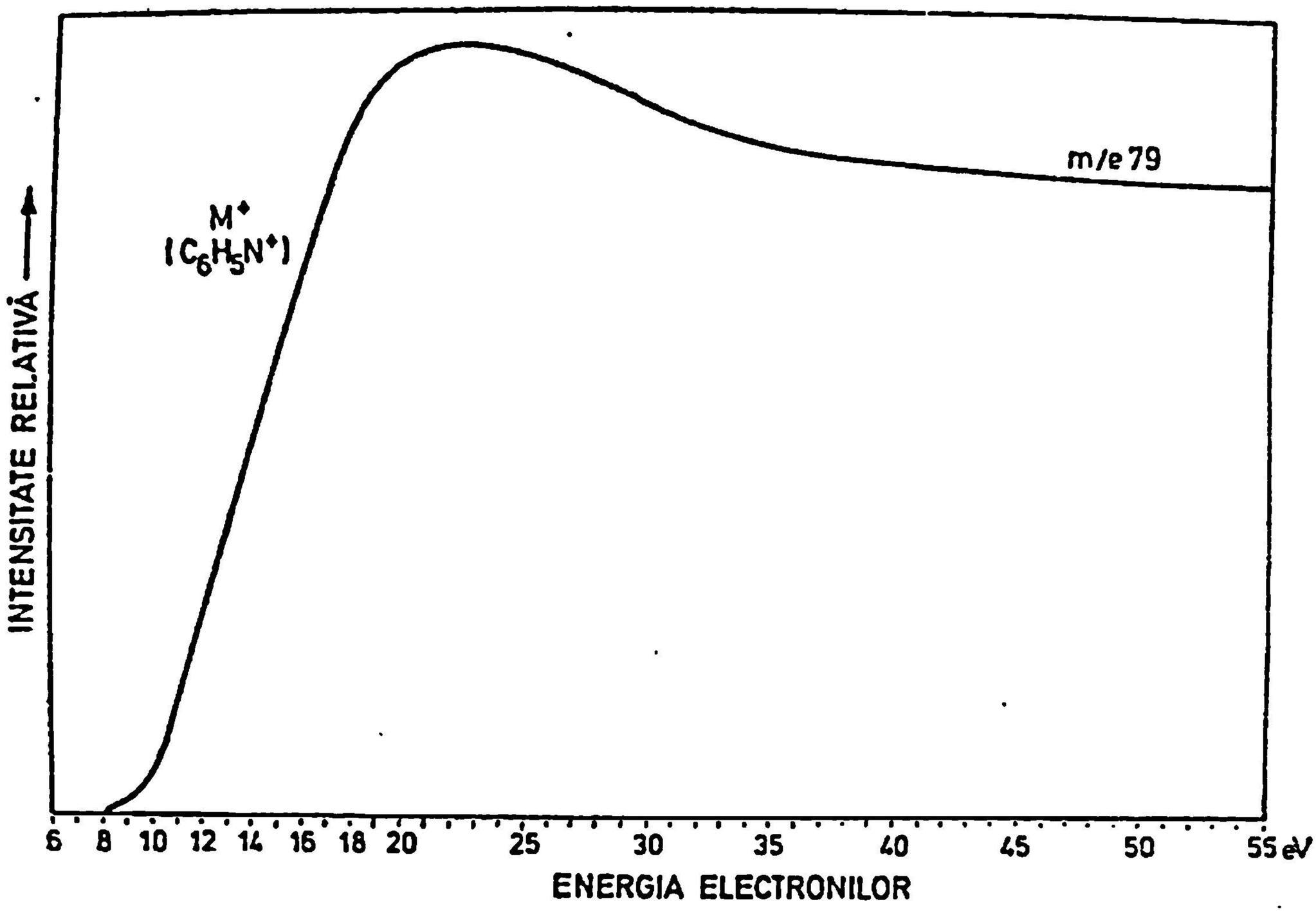


Fig. 2—1. Variaţia intensităţii picului molecular al piridinei în funcţie de energia fasciculului de electroni.

ioni moleculari iar picul corespunzător în spectru („pic molecular") are intensitate redusă. O creştere a energiei electronilor duce la creşterea probabilităţii de ionizare şi ca atare la mărirea intensităţii picului molecular. Între energia electronilor şi intensitatea picurilor din spectrul de masă nu există însă o directă proporţionalitate. În figura 2—1 s-a reprezentat ca tipică modificarea intensităţii picului molecular al piridinei în funcţie de energia fluxului de electroni. Se observă că imediat ce se depăşeşte potenţialul de ionizare, intensitatea picului creşte treptat, pînă ce la o energie de cca 20 eV prezintă un maxim, după care scade uşor urmînd ca peste 40 eV să rămînă aproximativ constantă. Astfel, dacă se înregistrează un spectru de masă în vederea identificării ionului molecular, se va alege o astfel de energie a electronilor încît intensitatea picului să fie maximă (de regulă între 10 şi 20 eV). Dacă prin înregistrarea spectrului se urmăreşte studierea modului de fragmentare a moleculei, energia electronilor va fi aleasă din domeniul unde curba prezintă un palier orizontal, de obicei între 50 şi 80 eV. Un atare exces de energie a electronilor poate cauza ruperea oricărei legături interatomice din moleculă.

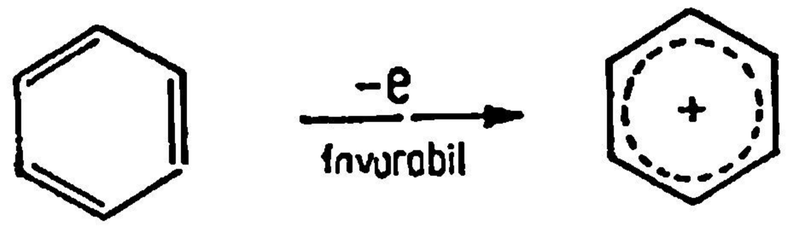
Faptul că un ion molecular (sau un ion oarecare) are o mare probabilitate de formare nu înseamnă însă că neapărat el va fi redat de un pic intens în spectru. Motivarea acestui fapt este următoarea. Ionizarea e

Scanned with OKEN Scanner

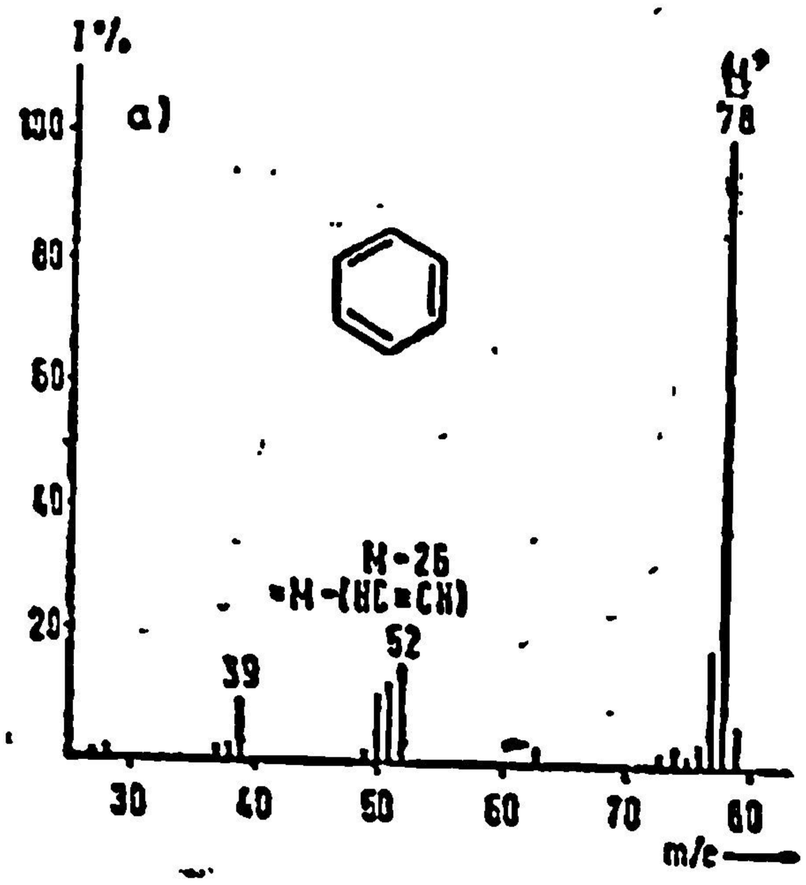
un proces care durează cca 10^{-13} sec. Timpul necesar unui ion ca să ajungă din camera de ionizare pînă la detector este însă de 10^{-5} sec. În acest interval de timp relativ mare, ionul poate să rămînă ca atare, sau să sufere o serie de fragmentări, în funcţie de cantitatea de energie necesară producerii acestui fenomen. Dacă această energie este mică, atunci e suficientă o energie cu puţin mai mare decît energia de formare (potenţial de ionizare) pentru ca ionul respectiv să se fragmenteze. Cu cît e mai mică diferenţa dintre energia de fragmentare şi energia de formare a unui ion, cu atît e mai mare probabilitatea ca ionul să se fragmenteze înainte de a fi înregistrat şi invers, cu cît e mai mare această diferenţă cu atît e mai stabil ionul respectiv. Stabilitatea unui ion apare astfel ca o condiţie foarte importantă a existenţei sale şi ea condiţionează intensitatea picului respectiv în spectrul de masă.

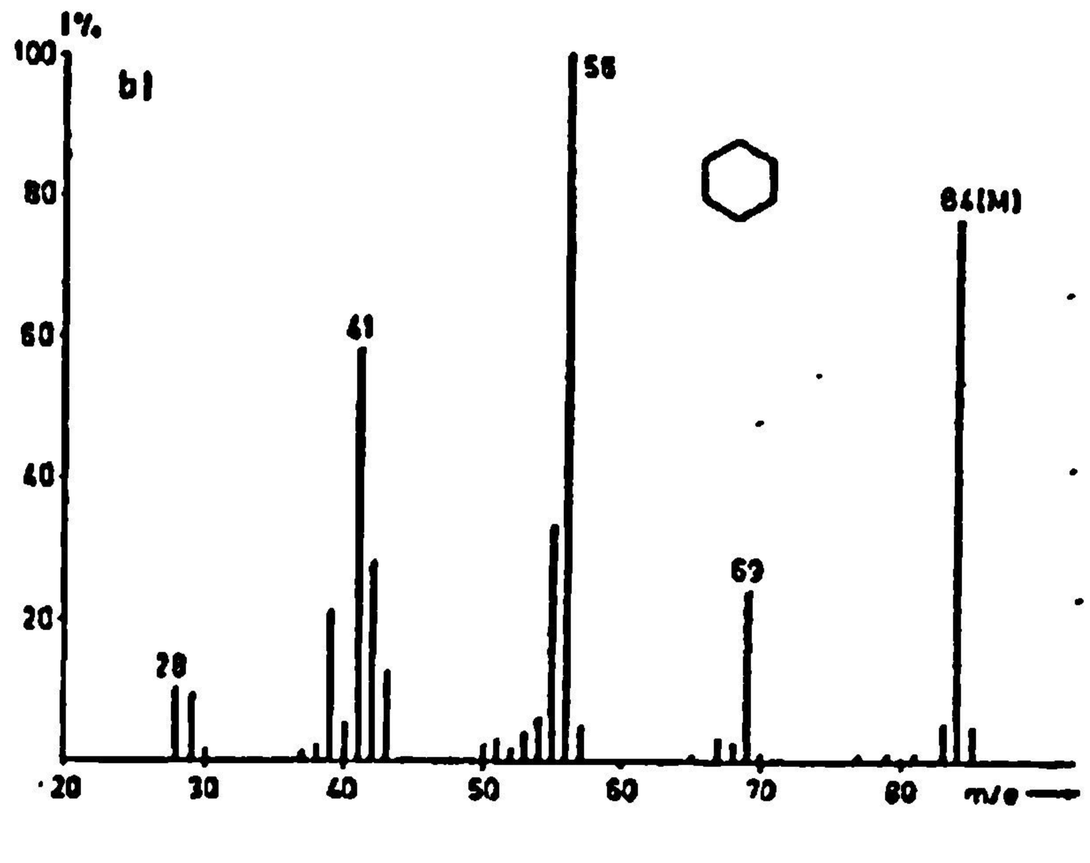
Dependenţa intensităţii picurilor moleculare de probabilitatea de formare şi fragmentare va fi ilustrată în cazul cîtorva substanţe simple care conţin cîte 6 atomi de carbon: benzen, ciclohexan, *n*-hexan, 2,2-dimetilbutan, *n*-hexan-1-ol.

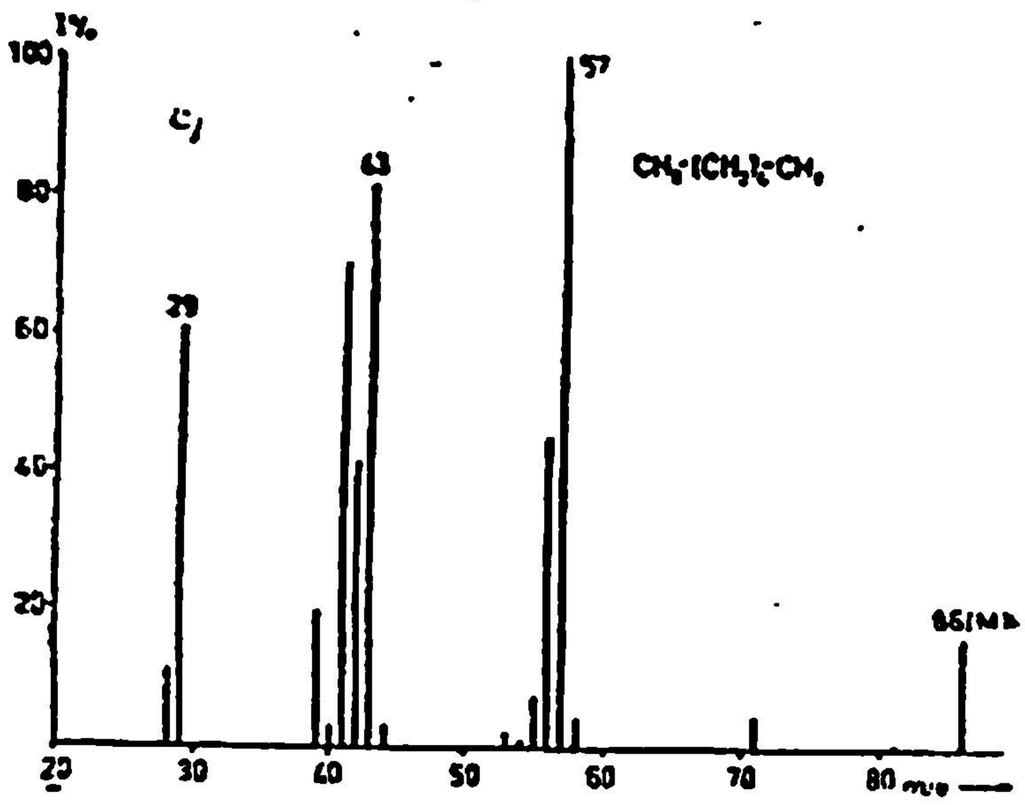
Expulzarea unui electron din sistemul de electroni π ai benzenului, necesită o cheltuială mică de energie. Probabilitatea de formare a ionului molecular al benzenului este deci relativ mare. Deoarece sarcina pozitivă din ionul molecular al benzenului este excelent stabilizată de electronii π rămaşi, acest ion este foarte stabil, pentru fragmentarea lui fiind necesară o cantitate de energie mare. Ca urmare a probabilităţii de formare ridicate precum şi a stabilităţii mărite, ionul molecular al benzenului (ca dealtfel a tuturor hidrocarburilor aromatice) va fi reprezentat în spectru printr-un pic foarte intens (fig. 2—2*a*).

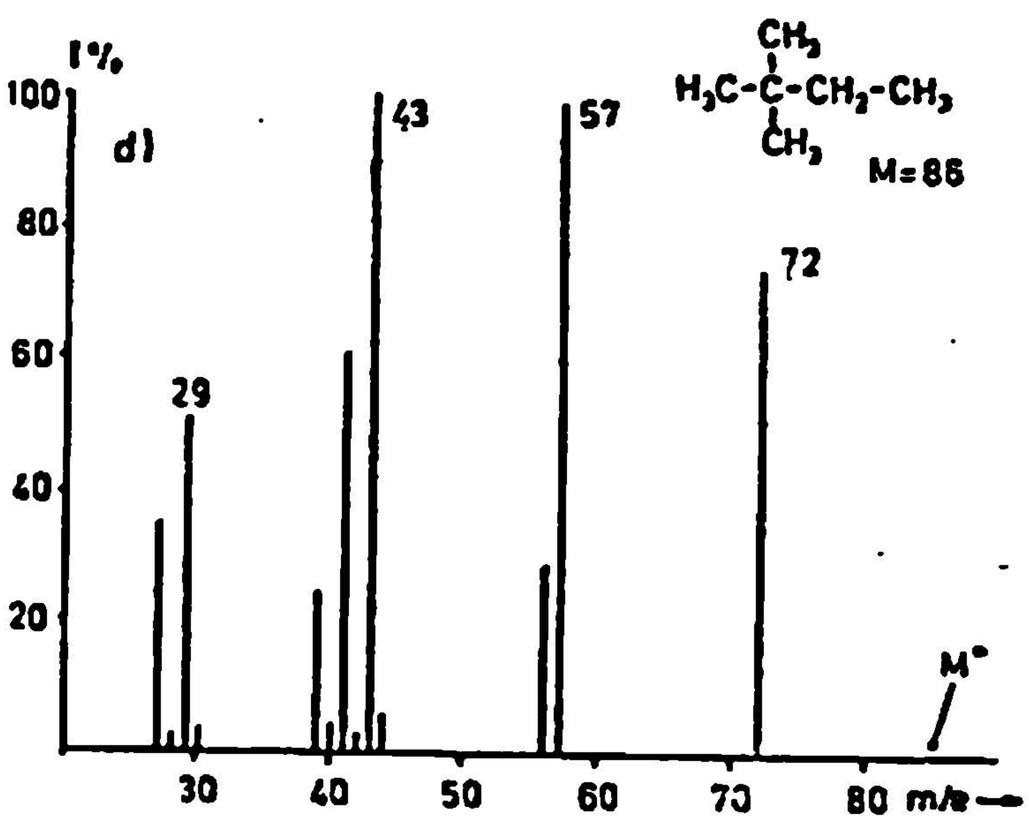


În cazul ciclohexanului e posibilă doar îndepărtarea unui electron aparţinînd unei legături σ. Datorită faptului că legăturile σ sînt mai puternice decît legăturile π, cantitatea de energie necesară pentru ionizarea ciclohexanului va fi mai mare decît în cazul benzenului şi ca atare, probabilitatea de formare a ionului molecular va fi mai mică. O localizare a sarcinii pozitive nu este posibilă astfel că ionul molecular al ciclohexanului ar apare puţin stabil din acest punct de vedere. Totuşi, după cum se observă din fig. 2—2*b* intensitatea picului molecular este destul de ridicată (75%). Explicaţia constă în aceea că, pentru fragmentarea ciclohexanului (ca dealtfel şi a benzenului) e necesară ruperea a două legături C—C ceea ce necesită o cheltuială mare de energie (~160 kcal/mol).









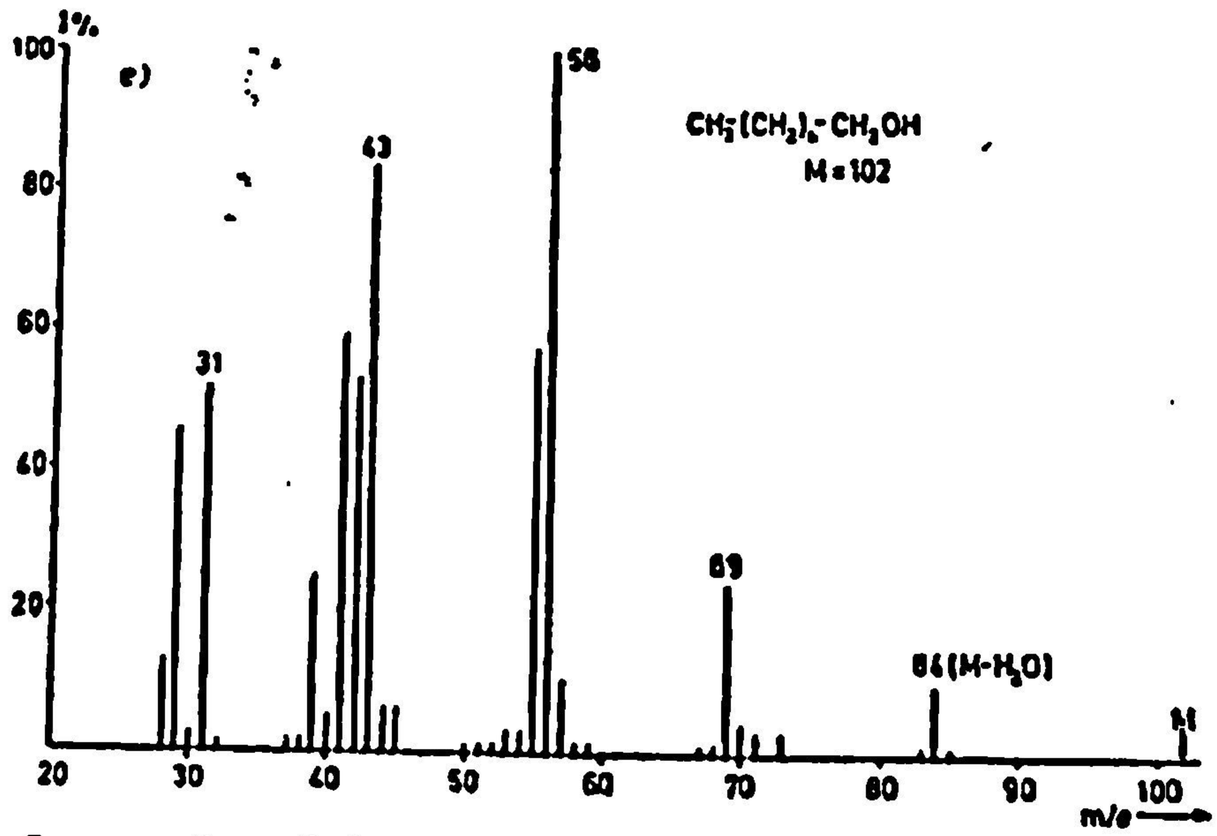


Fig. 2—2. Spectre de masă redate pentru a ilustra variaţia piculul molecular în funcţie de probabilitatea de formare şi de fragmentare a ionului molecular.

a) benzen; b) ciclohexan; c) *n*-hexan; d) 2,2-dimetilbutan; e) *n*-hexan-1-ol.

Scanned with OKEN Scanner

Ionizarea *n*-hexanului are loc cu o probabilitate aproximativ egală cu a ciclohexanului, în ambele cazuri fiind vorba de îndepărtarea unui electron σ. Cum însă pentru fragmentarea ionului molecular al *n*-hexanului e necesară mai puțină energie (~ 80 kcal/mol) fiind vorba doar de ruperea unei singure legături C—C, scindarea va fi mai accentuată iar picul molecular mai puțin intens (fig. 2—2c).

$$H_3C-(CH_2)_4-CH_3 \xrightarrow[\text{puțin favorabil}]{-e} H_3C\cdot CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_3\,]^{+\,*)}$$

În timp ce prin fragmentarea *n*-hexanului se obțin doar ioni de carboniu primari, prin scindarea oricărei legături a atomului de carbon cuaternar a 2,2-dimetilbutanului se formează ioni de carboniu terțiari.

$$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{puțin favorabil}} H_3C\,\dot{:}\,\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CH_3 \text{ sau } H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}\,\dot{:}\,CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{favorabil}} +\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CH_3 \text{ sau } H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C^+}}}}$$

Datorită efectului inductiv respingător de electroni al grupelor alchil, ionii de carboniu secundari și terțiari stabilizează mai bine sarcina pozitivă decît cei primari. Stabilitatea mai mare a ionilor face ca pentru scindare să fie necesar un consum de energie mai redus decît în cazul izomerului liniar și ca atare scindarea să fie mai probabilă. Așa se explică faptul că picul molecular al 2,2-dimetilbutanului are, în comparație cu cel al *n*-hexanului, o intensitate incomparabil mai redusă (fig. 2—2d).

Din același motiv (stabilitatea pronunțată a fragmentelor), picul molecular al *n*-hexan-1-olului este foarte puțin intens (practic abia observabil) (fig. 2—2e), deși probabilitatea de ionizare este mare ca urmare a existenței electronilor neparticipanți ai oxigenului.

$$CH_3-(CH_2)_4-CH_2-\bar{\underline{O}}H \xrightarrow[\text{favorabil}]{} CH_3-(CH_2)_4\bullet\!\!\left\{\!\!\bullet\, CH_2-\overset{+}{\underline{O}}H \xrightarrow[\text{favorabil}]{-C_5H_{11}^{\bullet}} CH_2=\dot{\underline{O}}H \longleftrightarrow \dot{C}H_2-\bar{\underline{O}}H\right.$$

* Evident că electronul poate fi smuls de la oricare din legăturile C—C.

Scanned with OKEN Scanner

Fragmentarea duce la ioni cu sarcina pozitivă stabilizată prin mezomerie, de aceea e foarte probabilă.

Pe baza acestor considerații privind formarea și stabilitatea ionilor moleculari și avînd în vedere factorii care guvernează stabilitatea ionilor de fragmentare (vezi § 2.3), compușii organici se pot aranja în următoarea ordine aproximativă a descreșterii intensității picurilor moleculare în spectrele de masă.

Compuși aromatici > olefine > hidrocarburi aliciclice > sulfuri > hidrocarburi liniare > mercaptani > cetone > amine > esteri > eteri > acizi carboxilici > hidrocarburi ramificate > alcooli.

2.2.2. Metode de recunoaștere a picului molecular (Determinarea greutății moleculare)

Prezența într-un spectru de masă a picului molecular oferă chimistului organician o posibilitate precisă, comodă și rapidă de determinare a greutății moleculare a compușilor organici, informație deosebit de utilă pentru stabilirea structurii acestora.

Deși, așa cum s-a arătat mai sus, intensitatea picului molecular variază în funcție de natura substanței, totuși în cca 80—90% din cazuri ea este suficientă pentru recunoașterea acestuia. În restul cazurilor, fie că picul molecular este insuficient de intens putînd fi ușor confundat cu anumite impurități, fie că lipsește cu desăvîrșire (de exemplu, alcoolii alifatici cu catenă ramificată).

Dacă în spectrul de masă al unui compus este prezent picul molecular, acesta din urmă se recunoaște ușor, fiind situat, de regulă, la cea mai mare valoare *m/e*. În cazurile acelor compuși a căror ioni moleculari sînt insuficient de stabili este posibil ca picul de la cel mai mare *m/e* să corespundă unui ion de fragmentare și nu ionului molecular. Pentru a putea decide asupra acestui lucru e necesară o studiere a spectrului de masă sub mai multe aspecte menționate sumar în cele ce urmează:

2.2.2.1. Regula azotului

După înregistrarea spectrului se observă dacă picul de la cel mai mare *m/e* corespunde unui ion cu masă pară sau impară, în vederea aplicării așa-numitei „reguli a azotului" care arată că *masele moleculare ale compușilor organici, cu excepția acelora ce conțin un număr impar de atomi de azot, sînt pare.* Dacă, de exemplu, substanța nu conține azot și totuși ultimului pic îi corespunde o masă impară, este un indiciu sigur că acest pic nu este picul molecular.

Regula azotului rezultă din faptul că elementele ce compun de obicei substanțele organice au, fie valența pară și greutatea atomică pară (O, C, S), fie valența impară și greutatea atomică impară (H, halogenii). De

acesa, greutatea moleculară a compuşilor formaţi numai din C, H, O, S, halogeni, este întotdeauna pară. Azotul face însă o excepţie, deoarece el are greutatea atomică pară şi valenţa impară. Ca urmare, greutatea moleculară a substanţelor ce conţin un număr impar de atomi de azot este întotdeauna impară.

În forma enunţată mai sus, regula azotului se referă doar la molecule întregi, nefragmentate. Ea poate fi însă extinsă şi în cazul ionilor de fragmentare şi anume: cu excepţia ionilor ce conţin un număr impar de atomi de azot toţi ionii cu număr par de electroni au masă impară, iar cei cu număr impar de electroni au masă pară. Această regulă uşurează mult formularea corectă a fragmentelor. De exemplu, ionul de compoziţie CHO avînd masa (12+1+16 = 29) impară, trebuie să conţină un număr par de electroni, deci este CHO^+ şi nu $\overline{CHO}^+$.

Folosirea regulii azotului a adus mari servicii în studierea spectrelor de masă a unor substanţe naturale ce nu conţin azot cum sînt de exemplu terpenele. Atunci cînd compoziţia elementară a probei sau a fragmentului este necunoscută, regula amintită trebuie aplicată cu prudenţă.

2.2.2.2. Spectre înregistrate la energii joase

S-a arătat (§1.3.1.4) că dacă proba este impură, spectrul de masă conţine, alături de picurile caracteristice substanţei şi picurile impurităţii. Atunci cînd aceste din urmă picuri apar la mase mai mici decît picul molecular al probei, determinarea greutăţii moleculare a substanţei nu e stînjenită. Dacă însă aceste picuri apar la mase mai mari decît picul molecular, ele pot fi luate, în mod eronat, drept picuri moleculare ale probei. Pentru evitarea erorilor de această natură se procedează la înregistrarea spectrelor de masă folosind fluxuri de electroni de energii joase (vezi § 1.3.1.4). În aceste spectre (fig. 1—13*c*) dispar toate picurile corespunzătoare ionilor de fragmentare a probei şi a impurităţii. Ca atare, dacă picurile de la *m/e* mai mare decît picul molecular se datoresc unor ioni de fragmentare a moleculelor impurităţii, ele vor dispare, rămînînd în spectru doar picul molecular al probei. Dacă aceste picuri se datoresc ionilor moleculari ai impurităţilor, atunci în spectrul de masă de energii joase, alături de picul molar al probei apar şi picurile moleculare ale impurităţilor. În aceste cazuri, pentru determinarea greutăţii moleculare este absolut necesară o purificare a probei.

2.2.2.3. Picuri nelogice

Diferenţa dintre greutatea moleculară presupusă şi fragmentul de masă mai mică imediat următor, poate fi folosită pentru determinarea greutăţii moleculare. Această diferenţă nu poate fi oarecare ci ea trebuie să core-

Scanned with OKEN Scanner

pundă eliminării unui grup de atomi ca de exemplu, o unitate de masă (um) unui atom de hidrogen, 15 um unei grupe metil etc. (vezi anexa 6).

Nu există însă nici un atom sau grupă de atomi care compun de regulă substanţele organice şi care s-ar putea elimina prin fragmentare, a căror masă să fie cuprinsă între 3—14 şi 21—25 um. Dacă diferenţa dintre greutatea moleculară presupusă şi masa ionului mai uşor imediat următor în spectru este cuprinsă între aceste limite este un indiciu fie că proba nu este pură (vezi § 1.3.1.4), fie că picul corespunzător ionului de masă mai mare nu este picul molecular. Astfel, dacă diferenţa dintre două picuri este 3 um, este mult mai logic să se presupună că ionii corespunzători provin dintr-un ion comun instabil şi care ar elimina două fragmente a căror diferenţă de masă este 3, decît că ionul de masă mică ar proveni din primul prin eliminarea unui atom de hidrogen urmată de pierderea unei molecule de hidrogen. Astfel de cazuri se întîlnesc frecvent la alcooli care elimină o moleculă de apă (18 um) şi o grupare metil (15 um) (vezi de ex. picurile *m/e* 70 şi 73 din fig. 2—3).

2.2.2.4. Interpretarea parţială a spectrului

În unele cazuri e posibil să se deducă greutatea moleculară a unui compus prin interpretarea parţială a spectrului. Un astfel de exemplu este redat în spectrul din fig. 2—3.

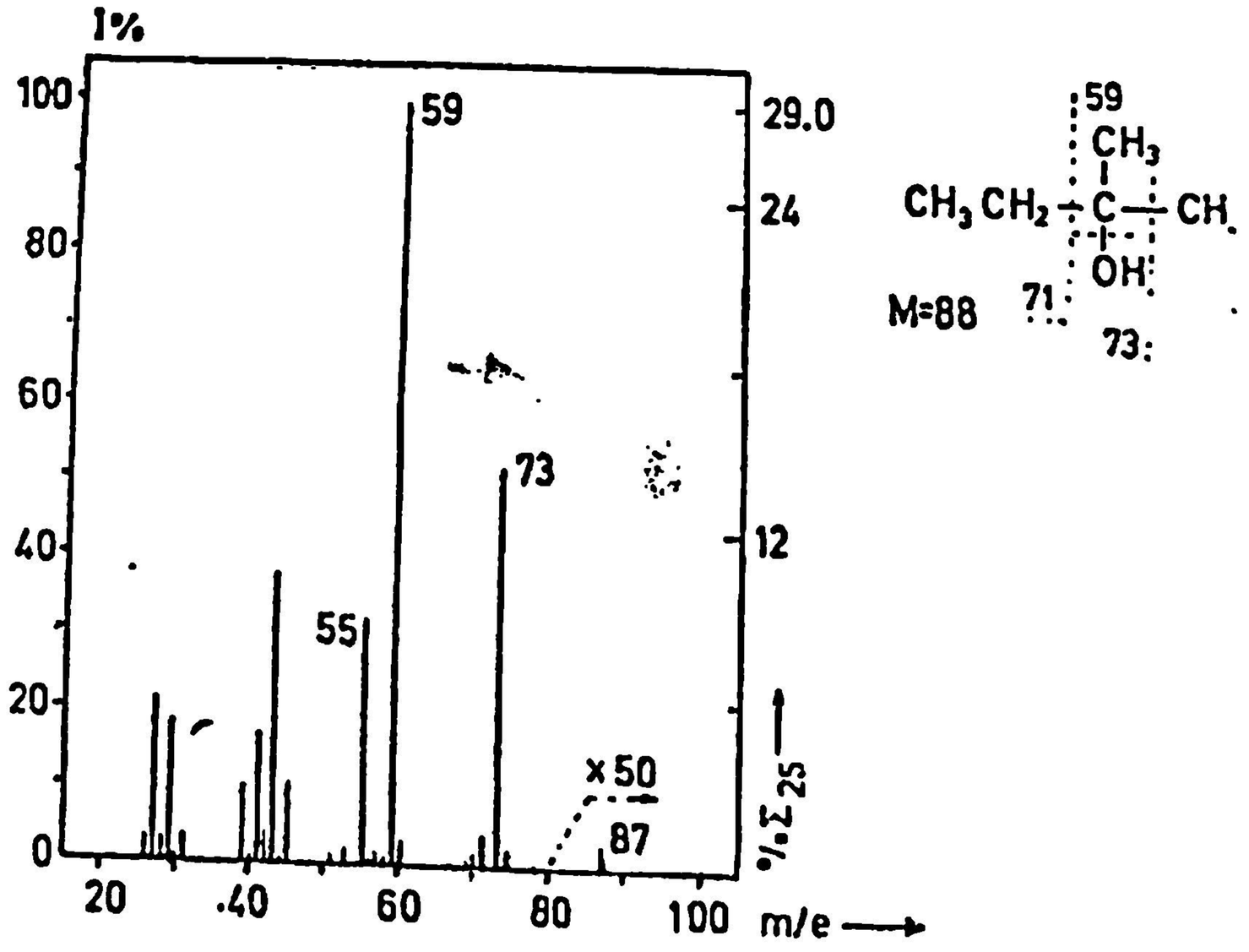


Fig. 2—3. Spectrul de masă al 2-metil-2-butanolului.

Scanned with OKEN Scanner

Spectrul conţine un pic de bază la *m/e* 59, precum şi picurile de la *m/e* 73, 71 şi 70. Posibilitatea ca substanţa să aibă greutatea moleculară 73 este exclusă din următoarele considerente: în primul rînd, masa impară reclamă prezenţa unui număr impar de atomi de azot, ceea ce e imposibil pentru că în spectru nu apare nici unul dintre picurile caracteristice compuşilor cu azot (amine, nitrili, nitroderivaţi). În al doilea rînd, picul de la *m/e* 59 ar trebui să provină prin eliminarea unei grupe de masă 14 din ionul *m/e* 73. Ori, aşa cum s-a arătat şi cu altă ocazie, eliminarea unei grupe: CH_2 (14 um) este în general improbabilă din motive energetice. S-ar putea totuşi ca ionul *m/e* 59 să fie ionul molecular al unui homolog inferior ionului *m/e* 73. Existenţa picurilor *m/e* şi în special 70 constituie o indicaţie serioasă că masa 73 nu reprezintă greutatea moleculară ci greutatea unui ion de fragmentare. Considerînd că toate picurile existente corespund unor fragmente, spectrul se poate interpreta mai uşor. Diferenţa de 3 um între masele 73 şi 70 se explică admiţînd că ionul *m/e* 73 e un fragment format prin eliminarea unei grupe metil, iar *m/e* 70 prin eliminarea unei molecule de apă dintr-un compus a cărui greutate moleculară ar fi 73+15 sau 70+18, adică 88. Diferenţa de 14 um între masele ionilor *m/e* 73 şi 59, arată că ultimul pic provine prin eliminarea unei grupe etil din ionul molecular care astfel ar avea greutatea 59+29 = 88. Se observă că toate cele 3 cazuri converg spre greutatea moleculară 88 pentru compusul studiat.

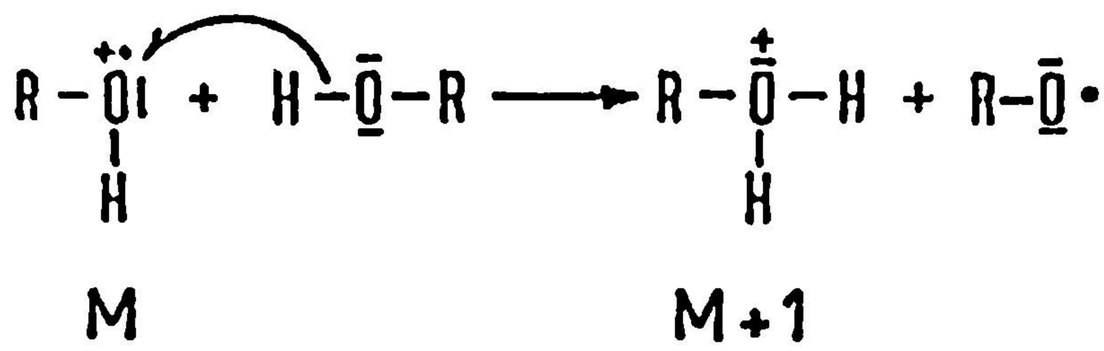
2.2.2.5. Picuri M+1

O serie de substanţe au ioni moleculari instabili astfel încît picurile lor moleculare nu pot fi observate în spectru. Pentru determinarea greutăţii moleculare a acestor substanţe se recurge la un artificiu.

După cum s-a mai arătat (§ 1.1.2), presiunea redusă din interiorul sursei de ioni face ca numărul ciocnirilor particulelor între ele să fie mic. Prin ridicarea acestei presiuni, probabilitatea ciocnirii a două particule oarecare creşte. Dacă un ion molecular se ciocneşte cu o moleculă neutră, aceasta din urmă poate să-i cedeze un atom de hidrogen. Astfel ia naştere un ion de masă $M + 1$, unde M este greutatea moleculară a probei. Acestui ion îi corespunde un pic situat la *m/e* egal cu $M + 1$, astfel încît prin scăderea unei unităţi de masă se obţine greutatea moleculară a substanţei.

Scanned with OKEN Scanner

Această metodă este folosită cu succes în cazul acelor substanţe a căror ioni $M + 1$ sînt foarte stabili. Astfel este cazul combinaţiilor ce posedă heteroatomi cu perechi de electroni neparticipanţi cum ar fi de exemplu alcoolii, aminele, eterii, esterii, nitrilii, amino-alcoolii, aminoacizii. Ionii oxoniu de masă $M + 1$ formaţi în cazul alcoolilor sînt foarte stabili şi ca atare vor fi reprezentaţi de picuri foarte intense, în timp ce ionii moleculari apar ca picuri de intensităţi foarte reduse (vezi fig. 3—6)



Cum se recunoaşte dacă un pic este de fapt un pic $M + 1$ sau e un pic oarecare din spectru? Formarea ionilor $M + 1$ are loc în urma unor ciocniri bimoleculare, astfel că intensitatea picurilor corespunzătoare este o funcţie de concentraţia ionilor moleculari şi a moleculelor încă neionizate, adică de pătratul presiunii gazului din sursa de ioni. Toţi ceilalţi ioni luînd naştere în cursul reacţiilor de fragmentare monomoleculare, intensitatea corespunzătoare lor este direct proporţională cu presiunea gazului. Ca urmare a acestui fapt, dacă se înregistrează spectrele de masă ale unei combinaţii la diferite presiuni, picul $M + 1$ se distinge uşor, intensitatea lui crescînd mai mult cu creşterea presiunii.

Ridicarea presiunii gazului în sursa de ioni se realizează foarte simplu prin introducerea unei substanţe capabile să cedeze atomi de hidrogen, cum ar fi apa sau metanolul.

Greutatea moleculară a unor substanţe instabile, care de obicei se fragmentează termic înaintea ionizării (de exemplu combinaţiile polihidroxilice) nu poate fi determinată pe această cale. În aceste cazuri se recurge la transformarea substanţei într-un compus mai stabil şi volatil, cum ar fi trimetilsililderivatul (vezi şi § 4.2.2.)

2.2.3. Picuri izotopice

În discuţiile precedente asupra greutăţii moleculare a unui compus s-a considerat molecula ca fiind formată numai din izotopii cei mai uşori ai fiecărui element component. Ori, este cunoscut faptul că majoritatea elementelor chimice se găsesc în natură sub forma mai multor izotopi.

Ca urmare, moleculele substanţelor nu sînt specii monoizotopice, ci sînt formate din diferiţi izotopi ai elementelor componente. Astfel, metanul

și benzenul de exemplu, sînt formate dintr-un amestec al următoarelor molecule:

Formula	Greutatea moleculară	Formula	Greutatea moleculară
$^{12}CH_4$	16	$^{12}C_6H_6$	78
$^{13}CH_4$	17	$^{12}C_5\,^{13}CH_6$	79
$^{12}CH_3D$	17	$^{12}C_6H_5D$	79
$^{13}CH_3D$	18	$^{12}C_4\,^{13}C_2H_6$	80
etc.		$^{12}C_6H_4D_2$	80
		etc.	

Faptul că moleculele uneia și aceleiași substanțe au greutăți moleculare diferite în funcție de natura și numărul izotopilor ce le compun, se traduce prin existența în spectrele de masă a mai multor picuri corespunzătoare acestor mase. Intensitatea relativă a acestor picuri este funcție de răspîndirea naturală a izotopilor ce intră în compoziția ionilor moleculari corespunzători (vezi mai jos).

Din punct de vedere al numărului de izotopi ce-l posedă, elementele chimice redate în fig. 2—4 se împart în 4 categorii: elemente monoizotopice (F, P, I), biizotopice ai căror izotopi diferă între ei cu o unitate de masă (H, C, N), biizotopice ai căror izotopi diferă cu 2 um (Cl, Br) și triizotopice. Elementele biizotopice sînt mai frecvent întîlnite în compușii organici și ca atare vor fi discutate mai detaliat în cele ce urmează.

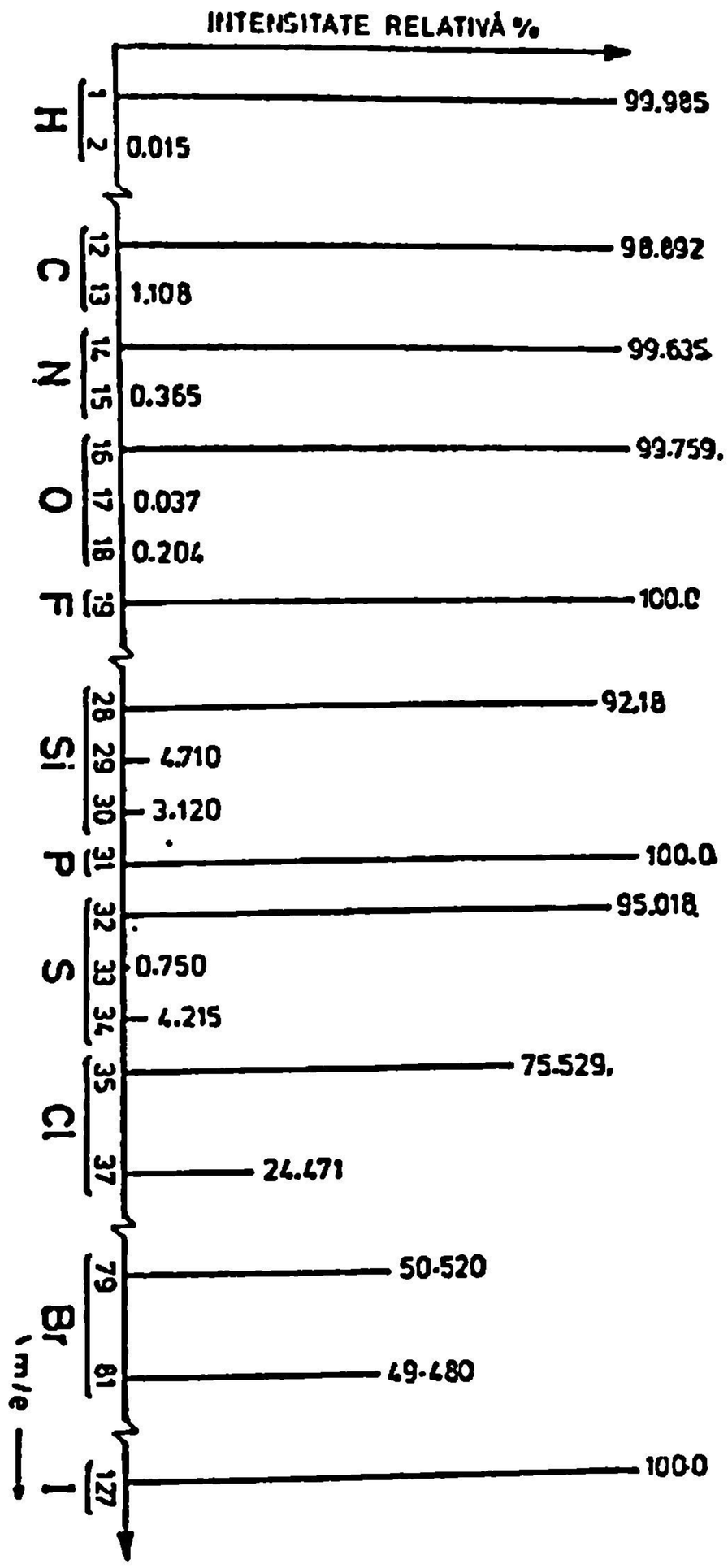


Fig. 2—4. Diagrama răspîndirii în natură a izotopilor elementelor mai des întîlnite în combinațiile organice.

Raportul izotopilor ^{12}C : ^{13}C este 98,892 : 1,108 (aproximativ 99:1). Aceasta înseamnă că în medie din 100 de molecule de metan, 99 au compoziția $^{12}CH_4$ iar una $^{13}CH_4$. Ca urmare, spectrul de masă al metanului va conține la *m/e* 16 și respectiv 17 două picuri a căror intensități relative sînt aproximativ 99:1 (vezi fig. 2—5). Evident, dacă ar fi vorba de o moleculă cu 2 atomi de carbon, contribuția izotopului greu se dublează (2×1,108%), în cazul unei combinații cu 3 atomi de carbon se triplează

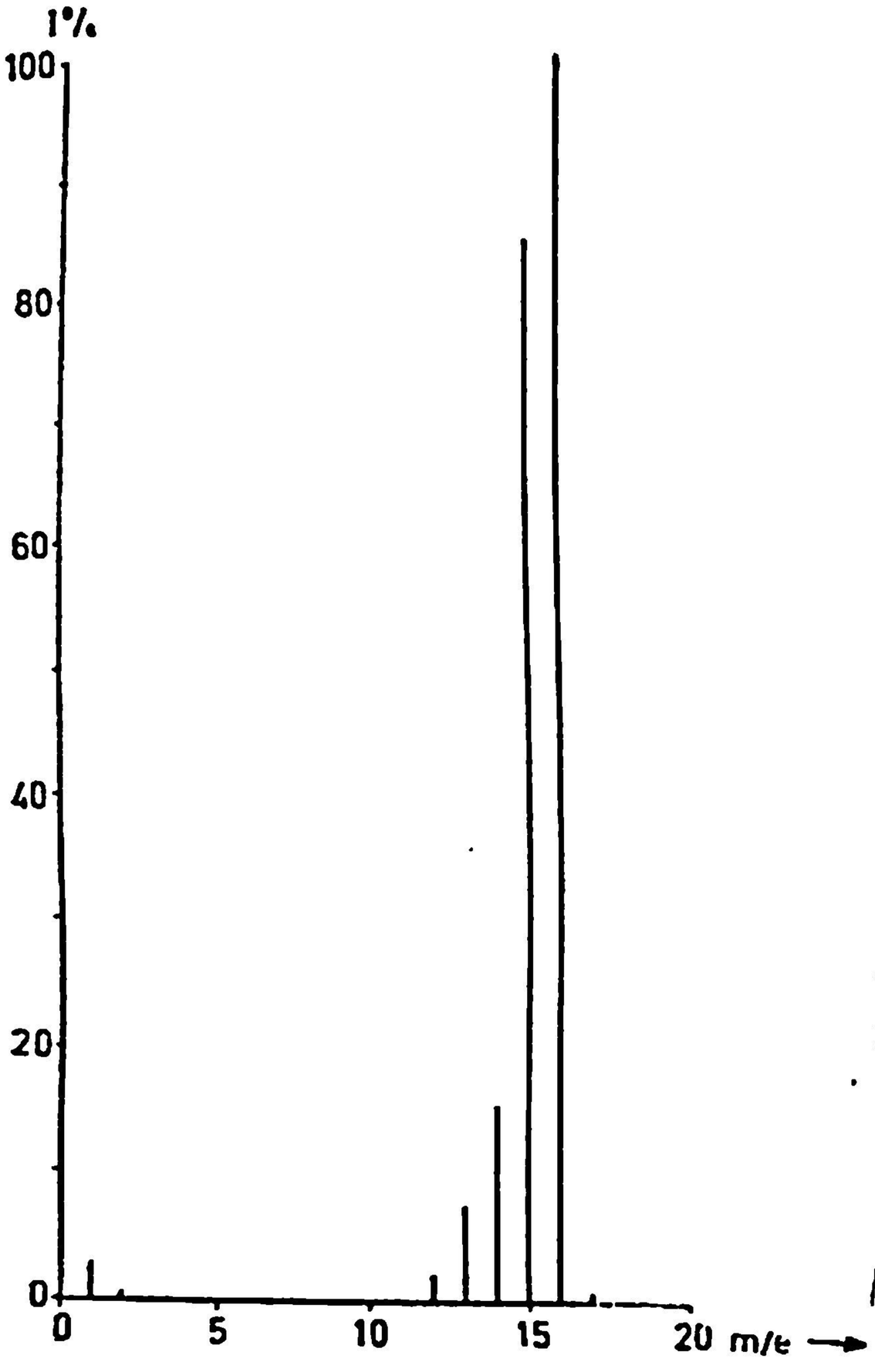


Fig. 2—5. Spectrul de masă al metanului.

(3×1,108%) și în fine pentru o combinație cu n atomi de carbon 'ea devine $n \times 1{,}108\%$. Se poate observa spre exemplu, că în spectrul de masă al benzenului (fig. 2—2*a*) alături de picul molecular de la *m/e* 78 (100%) se găsește picul *m/e* 79 a cărui intensitate este de cca 7%, ceea ce concordă cu valoarea teoretică pentru $n = 6$ ($6 \times 1{,}108$).

Alături de izotopul ^{13}C și izotopii grei ai altor elemente (^{2}H, ^{15}N, ^{17}O) contribuie la mărirea intensității picului $M+1$. Valoarea acestei intensități se calculează teoretic cu ajutorul relației (2—5)

$$I_{M+1} = I_M \left[\frac{wc}{100-c} + \frac{xh}{100-h} + \frac{yn}{100-n} + \frac{zo_1}{100-(o_1+o_2)} \right] \quad (2-5)$$

unde:

I_M = intensitatea relativă procentuală a picului molecular corespunzător moleculei care nu conține nici un izotop greu.

I_{M+1} = idem pentru moleculele ce conțin unul din izotopii ^{2}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{17}O

w,x,y,z = numărul atomilor de C, H, N respectiv O prezenți în moleculă.

c,h,n,o_1,o_2 = răspîndirea procentuală a ^{12}C, ^{2}H, ^{15}N, ^{17}O respectiv ^{18}O.

Cu ajutorul acestei relații Beynon a calculat valorile I_{M+1}, I_{M+2} (precum și a raportului I_{M+1}/I_{M+2}) pentru diferite formule brute și a întocmit niște tabele utilizate cu succes în stabilirea formulei moleculare a substanțelor necunoscute (v. Tabelul 2—1).

Scanned with OKEN Scanner

Substanţele ce conţin atomi ai căror izotopi diferă prin 2 um cum ar fi clorul (^{35}Cl, ^{37}Cl) şi bromul (^{79}Br, ^{81}Br) dau picuri moleculare foarte caracteristice la M, $M+2$, $M+4$ etc. Evident, aceşti multipleţi de picuri distanţaţi cu 2 um se întîlnesc şi în cazul oricărui ion ce conţine astfel de atomi. Intensitatea acestor picuri constituie un indiciu foarte important, întrucît din raportul intensităţilor acestor picuri se poate aprecia numărul atomilor din această categorie conţinuţi în moleculă. Invers, dacă se cunoaşte numărul atomilor de acest tip se poate determina numărul picurilor din regiunea picului molecular precum şi raportul intensităţilor acestora, prin dezvoltarea binomului $(a+b)^n$ unde, a şi b reprezintă abundenţa naturală relativă a celor doi izotopi, iar n numărul atomilor de acest tip prezenţi în moleculă. Dacă se ia $n=3$ prin dezvoltare se obţine:

$(a+b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$, adică o expresie cu patru termeni. În cazul general, acest polinom are $n+1$ termeni, astfel că dacă spectrul de masă conţine un grup format din 4 picuri situate la 2 um unul de altul se poate afirma că ionul corespunzător acestor picuri conţine 3 atomi de acest fel. Un ion ce conţine 3 atomi de clor de exemplu, va fi reprezentat în spectru prin 4 picuri corespunzătoare ionilor ce conţin $^{35}Cl_3$, $^{35}Cl_2\,^{37}Cl$, $^{35}Cl^{37}Cl_2$ şi $^{37}Cl_3$. Raportul intensităţilor relative a celor 4 picuri se poate afla înlocuind în binomul dezvoltat termenii raportului ce reprezintă abundenţa naturală a celor doi izotopi ai clorului ($^{35}Cl : {}^{37}Cl \simeq 3:1$, adică $a=3$, $b=1$).

Se obţine astfel:

$$a^3 : 3a^2b : 3ab^2 : b^3$$

$$3^3 : 3\cdot 3^2\cdot 1 : 3\cdot 3\cdot 1^2 : 1^3$$

$$27 : 27 : 9 : 1$$

Raportul abundenţei naturale a izotopilor bromului $^{79}Br : {}^{81}Br$ este aproximativ 1:1 ($a = 50{,}5$; $b = 49{,}5$). Înlocuind aceste valori ($a=1$, $b=1$) în termenii expresiei de mai sus se obţin raporturile intensităţilor relative a picurilor corespunzătoare ionilor ce conţin 3 atomi de brom, adică:

$$1^3 : 3\cdot 1^2\cdot 1 : 3\cdot 1\cdot 1^2 : 1^3$$

$$1 : 3 : 3 : 1$$

Această metodă se poate aplica întocmai oricît de mare este numărul atomilor de clor sau de brom dintr-un ion.

Scanned with OKEN Scanner

În practică, acest calcul se face mult mai simplu, aplicînd formal regulile înmulţirii a două numere formate din mai multe cifre. În cele ce urmează este ilustrat acest mod de calcul în cazul ionilor ce conţin 1—3 atomi de clor.

			Intensitatea picurilor
			$M : M+2 : M+4 : M+6$
$n=1$	$(a+b)^n$	3 : 1	
	$=(3+1)^1$		3 : 1
$n=2$	$(a+b)^n$	3 : 1 ×	
	$=(3+1)^2$	3 : 1	
		3 : 1	
		9 : 3	
		9 : 6 : 1	9 : 6 : 1
$n=3$	$(a+b)^n$	9 : 6 : 1 ×	
	$=(3+1)^3$	3 : 1	
		9 : 6 : 1	
	$=(3+1)^2(3+1)$	27 : 18 : 3	
		27 : 27 : 9 : 1	27 : 27 : 9 : 1

Dacă un ion conţine atomi de clor şi brom, intensitatea relativă a picurilor corespunzătoare se poate calcula printr-o metodă modificată a celei de mai sus. Expresia generală constă din produsul

$$(a+b)^n \cdot (c+d)^m$$

unde:

a, b = abundenţa relativă a izotopilor unui element

c, d = abundenţa relativă a izotopilor celuilalt element

n = numărul atomilor primului element

m = numărul atomilor celui de al doilea element.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unui ion ce conţine 2 atomi de clor şi un atom de brom ($n=2$, $m=1$) raportul intensităţilor picurilor este:

$$(a+b)^n \cdot (c+d)^m = (a+b)^2 \cdot (c+d)^1 = (3+1)^2 \cdot (1+1)^1$$

$$\begin{array}{r} 9 : 6 : 1 \times \\ 1 : 1 \\ \hline 9 : 6 : 1 \\ \hline 9 : 6 : 1 \\ \hline 9 : 15 : 7 : 1 \end{array}$$

Mult mai sugestiv decît raportul numeric al intensităţilor acestor multipleţi de picuri este reprezentarea lor sub forma grafică, aşa cum e redat în figura 2—6.

Evident, în acest caz s-a făcut abstracţie de picurile ce apar la $M+1$, $M+3$, $M+5$ etc., datorite izotopilor ce diferă între ei cu o unitate de masă

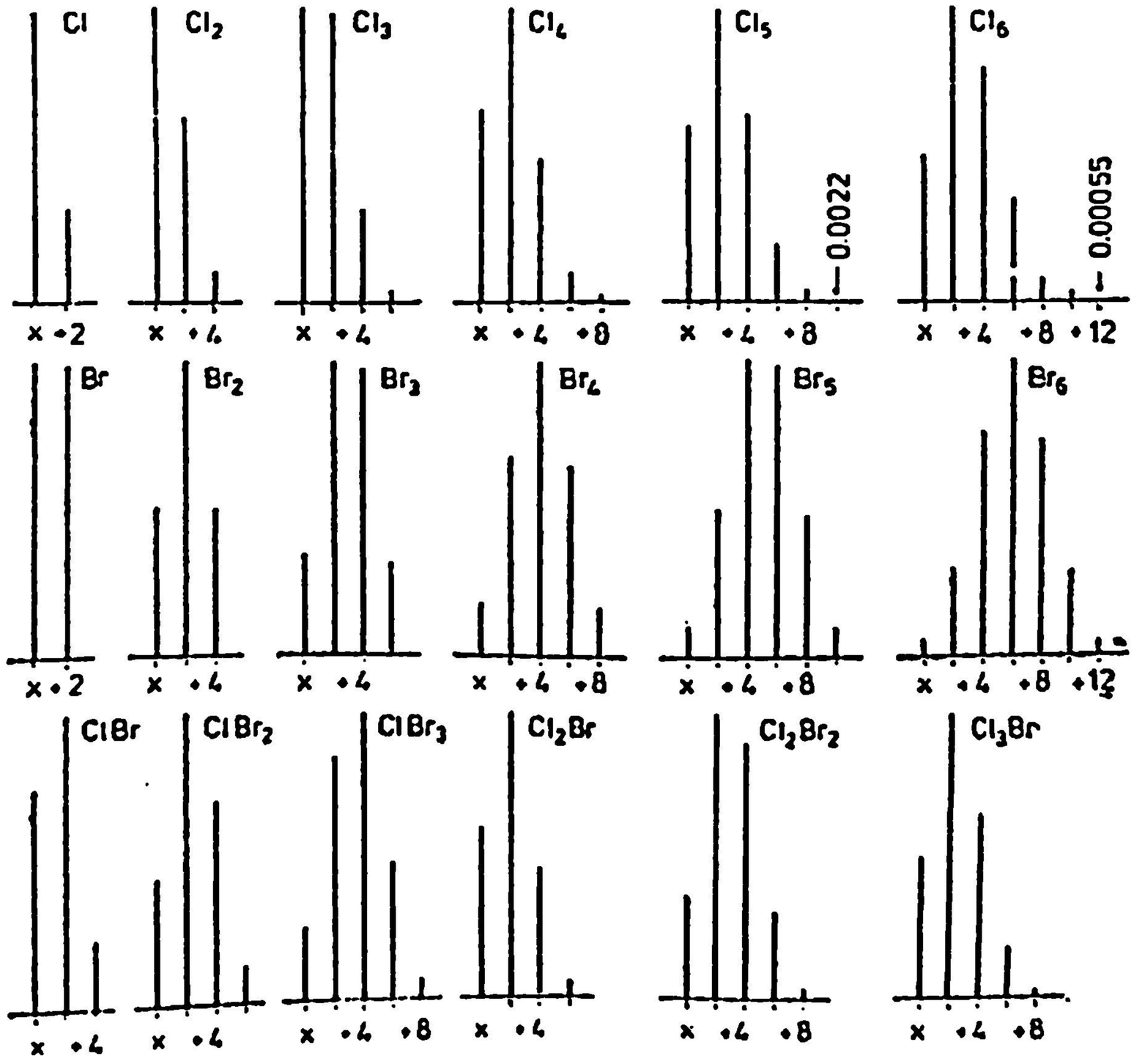


Fig. 2—6. Multipleţi de picuri situate la intervale de 2 um caracteristice ionilor ce conţin unul sau mai mulţi atomi de clor sau/şi brom.

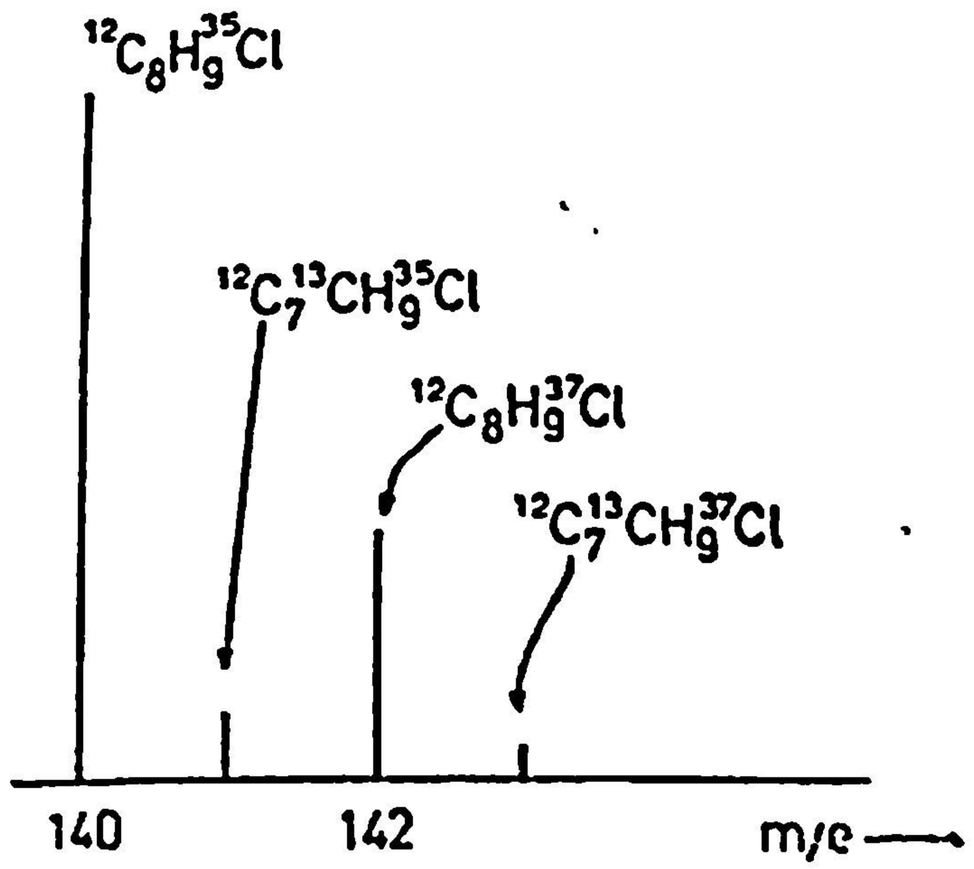


Fig. 2—7. Spectrul de masă al *p*-cloretilbenzenului în regiunea greutății moleculare. Se indică compoziția izotopică a celor mai importante specii ionice.

(^{13}C, ^{2}H, ^{15}N, ^{17}O). Prin combinarea acestor două feluri de picuri se obține imaginea completă a multipleților de picuri, caracteristice unui atare ion. Așa de exemplu, spectrul de masă al *p*-cloretilbenzenului prezintă în regiunea greutății moleculare (140) patru picuri corespunzînd ionilor de diferite compoziții izotopice, după cum rezultă din fig. 2—7.

2.2.4. Stabilirea formulei moleculare a unui compus organic

În paragraful 2.2.2. s-a arătat că spectrometria de masă permite determinarea greutății moleculare a unui compus organic. Ori, este bine cunoscut faptul că, uneia și aceleiași greutăți moleculare îi corespund mai multe formule brute. Cu ajutorul spectrometriei de masă se poate decide care dintre formulele brute posibile este cea reală pentru substanța supusă măsurătorii. În acest scop, se folosește, de regulă, una sau ambele metode expuse în cele ce urmează:

2.2.4.1. Determinarea intensităților picurilor izotopice și a raporturilor acestora

Prin compararea intensității picurilor din zona ionului molecular se obțin primele informații asupra compoziției moleculei. Astfel, așa cum s-a arătat mai înainte, din compararea intensității picurilor situate la numerele de masă M, $M+2$, $M+4$ etc se poate deduce prezența și numărul atomilor de clor, brom, sulf conținuți în moleculă. Apoi, dacă se consideră intensitatea picului molecular $I_M = 100$, raportul $\frac{I_{M+1}}{1{,}1}$ exprimă numărul maxim de atomi de carbon din moleculă (1,1 reprezintă răspîndirea naturală a ^{13}C).

Informații mai precise se obțin observînd intensitatea picurilor I_{M+1} și I_{M+2}, precum și raportul acestora, I_{M+1}/I_{M+2}. De exemplu, spectrul de masă al unei substanțe indică greutatea moleculară 123, iar înălțimile picurilor I_{M+1}, I_{M+2} reprezintă aproximativ 8,4 și respectiv 0,5% din înălțimea picului I_M. În acest caz,

$$\frac{I_{M+1}}{I_{M+2}} = \frac{8{,}4}{0{,}5} = 16{,}8.$$

Scanned with OKEN Scanner

Beynon a întocmit o serie de tabele care cuprind toate combinaţiile posibile de atomi de C, H, N şi O conţinuţi în ioni care au aceeaşi greutate moleculară (pentru greutăţi cuprinse între 1—250), şi a calculat cu ajutorul formulei 2—5 valorile teoretice ale picurilor izotopice I_{M+1} şi I_{M+2} precum şi raportul acestora. În tabelul 2—1 se redă o parte a acestor tabele care se referă la masa 123. Se observă în primul rînd că valorile I_{M+1}, I_{M+2} şi I_{M+1}/I_{M+2} depind de compoziţia elementară a ionului, fapt care permite determinarea acesteia prin compararea datelor experimentale a intensităţilor picurilor izotopice cu valorile teoretice trecute în tabelă. În cazul exemplului de mai sus, valoarea 8,4 pentru I_{M+1} sugerează ca posibilă una din cele 4 formule cuprinse în chenarul *a* al tabelului 2—1. Pe baza regulii azotului, care reclamă un număr de atomi de azot impar pentru o masă impară (123), formulele $C_7H_{11}N_2$ şi $C_8H_{11}O$ sînt excluse. Ţinînd cont de $I_{M+2} = 0{,}5$ şi de valoarea 16,8 a raportului celor două picuri izotopice se poate preciza că substanţei în cauză îi corespunde formula brută C_7H_9NO.

Tabelul 2—1

Dependenţa lui I_{M+1}, I_{M+2} şi I_{M+1}/I_{M+2} de compoziţia elementară în cazul cîtorva ioni de masă 123 (I_M e considerat egal cu 100).

Formula brută	Greutatea moleculară*	I_{M+1}	I_{M+2}	$\frac{I_{M+1}}{I_{M+2}}$	
$C_2H_7N_2O_4$	123,040583	3,193	0,8397	3,80	
$C_2H_9N_3O_3$	123,058392	3,567	0,6512	5,48	b
$C_3H_9NO_4$	123,047159	3,924	0,8606	4,56	
$C_4H_3N_4O$	123,028686	5,935	0,3503	16,94	
$C_5H_5N_3O$	123,043262	6,667	0,3913	17,04	
$C_6H_5NO_2$	123,032029	7,023	0,6118	11,48	
$C_6H_7N_2O$	123,055838	7,398	0,4376	16,90	
C_7H_9NO	123,062414	8,129	0,4893	16 61	
$C_7H_{11}N_2$	123,092223	8,503	0,3192	26,64	a
$C_8H_{11}O$	123,080990	8,860	0,5462	16,22	
$C_8H_{13}N$	123,094799	9,234	0,3789	24,37	

* Calculată considerînd $^{12}C = 12{,}000000$

Scanned with OKEN Scanner

Această metodă dă rezultate satisfăcătoare atunci cînd ionul molecular e suficient de intens, aşa încît intensitatea picurilor izotopice să poată fi determinată cu suficientă exactitate.

2.2.4.2. Determinarea cu precizie a greutăţii moleculare

În lucrările obişnuite de chimie, greutăţile atomice sînt aproximate la numere întregi, ca de exemplu:

H = 1	O = 16
C = 12	F = 19
N = 14	S = 32.

Însă, din punctul de vedere al fizicienilor, e mai convenabil să se considere masa izotopului mai uşor al carbonului ^{12}C, egală cu 12,000000 şi în comparaţie cu aceasta să se determine masele exacte cu 6 zecimale ale tuturor atomilor (vezi şi § 1.3.2.1). În anexa 1 s-au selecţionat masele atomice exacte ale atomilor mai frecvent întîlniţi în compuşii organici. Folosind aceste valori în calcularea greutăţii moleculare a diferitelor combinaţii ce posedă aceeaşi masă nominală (vezi coloana a doua din tabelul 2—1) se observă existenţa unor diferenţe semnificative în privinţa maselor exacte. După cum s-a menţionat în paragrafele 1.2.3.3 şi 1.3.2.1 astfel de determinări precise ale maselor sînt posibile folosind spectrometrele de masă de rezoluţie înaltă. Comparînd datele obţinute în astfel de măsurători cu greutăţile moleculare exacte din tabele, corespunzînd tuturor formulelor brute posibile, se poate stabili cu certitudine formula moleculară a substanţei în cauză. Aşa de exemplu, ambele formule din chenarul *b* al tabelului 2—1 avînd număr impar de atomi de azot şi greutatea moleculară nominală 123 (deci impară), satisfac regula azotului. În plus, intensităţile vîrfurilor izotopice au valori foarte apropiate, astfel că nici pe această cale nu se poate decide care din cele două formule este cea reală. Măsurarea cu precizie a masei dă 123,058261, fapt care permite să se atribuie formula $C_2H_9N_3O_3$ pentru substanţa în cauză. Pentru această măsurătoare e necesar un spectrometru de masă de rezoluţie medie întrucît diferenţa de masă a celor două combinaţii este 0,011233 um iar puterea de rezoluţie necesară pentru a rezolva acest dublet devine:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{123}{0{,}011233} \approx 11.000.$$

Scanned with OKEN Scanner

2.3. IONI DE FRAGMENTARE

2.3.1. Generalităţi

După cum s-a arătat în schema de fragmentare de la pag. 46 ionii moleculari pot suferi sub impactul electronic ruperea uneia sau mai multor legături. Ca urmare a acestor reacţii se formează ioni de masă mai mică numiţi „ioni-fragmente" sau „ioni de fragmentare". Abundenţa acestor ioni este guvernată de anumiţi factori (vezi § 2.1) care în ultimă instanţă influenţează labilitatea unor legături ale ionilor, stabilizarea sarcinii pozitive la un anumit fragment sau stabilitatea fragmentelor neutre eliminate. Din punct de vedere energetic, rezultanta acestor factori pentru un anumit ion nu este altceva decît energia necesară pentru formarea sa. Dacă potenţialul de ionizare al unei molecule este E (fig. 2—8), atunci pentru fragmentarea sa este necesară o cantitate de energie mai mare, $E+\Delta E$. Evident, valorile ΔE sînt diferite în funcţie de tăria legăturilor ionului molecular ca şi de posibilitatea formării unor fragmente stabile. În orice caz, ΔE are o valoare cel puţin egală cu energia de disociere a celei mai labile legături a ionului molecular. Probabilitatea ca o fragmentare să aibă loc e cu atît mai mare cu cît valoarea ΔE e mai mică. Astfel dacă valorile ΔE cresc în ordinea

$$\Delta E_1 < \Delta E_2 < \Delta E_3$$

abundenţa fragmentelor ionice F astfel formate scade astfel:

$$F_1 > F_2 > F_3.$$

Dacă cîteva din multitudinea reacţiilor de fragmentare ce poate să le sufere un ion molecular, au valorile ΔE cu mult mai mici decît ale tuturor celorlalte reacţii, atunci se formează cu preponderenţă cîteva fragmente (de ex. F_1, F_2, F_3), celelalte avînd intensităţi mult mai mici. Dimpotrivă,

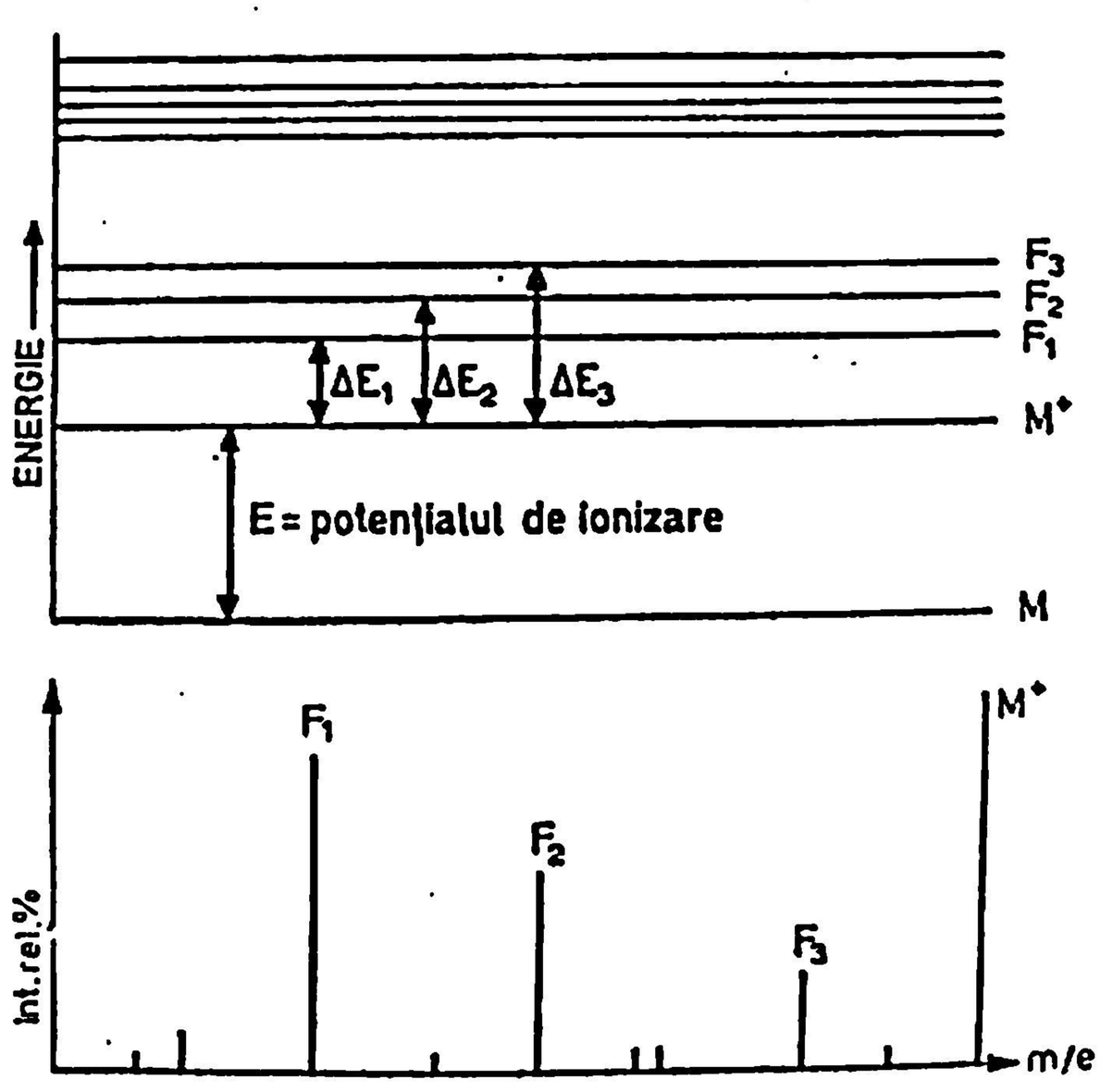


Fig. 2—8. Reprezentarea schematică a energiei necesare pentru ionizarea şi fragmentarea unei substanţe.

dacă valorile ΔE sînt apropiate pentru toate reacţiile de fragmentare (energia de formare a oricărui fragment este aproximativ aceeaşi), atunci se formează numeroase fragmente, de intensităţi apropiate foarte puţin caracteristice. Aceste consideraţii energetice simple privind reacţiile de fragmentare sînt foarte importante în interpretarea spectrelor de masă.

De asemenea este util să se aibă în vedere faptul că ionii formaţi pot să fie cu număr par sau cu număr impar de electroni (simbolizaţi X^+ respectiv $X^{+\cdot}$) întrucît reacţiile ionilor sînt influenţate într-o oarecare măsură de acest fapt. De exemplu, ionii cu număr par de electroni sînt mai stabili (deci le vor corespunde de regulă picuri mai intense în spectru) în timp ce ionii cu număr impar de electroni sînt mai puţin stabili, suferă mai uşor reacţii de fragmentare, dînd în acest fel mai multe indicaţii asupra structurii moleculei studiate.

2.3.2. Clasificarea reacţiilor de fragmentare

Marea varietate a ionilor existenţi în spectrele de masă a făcut necesară, din punct de vedere didactic, o clasificare a tipurilor de fragmentări ce duc la formarea acestor ioni. Criteriile de clasificare sînt convenţionale şi ele diferă de la autor la autor. În prezenta carte s-a adoptat următoarea clasificare a reacţiilor de fragmentare:

I. *Fragmentări simple*: Eliminarea unui fragment neutru (radical sau moleculă) prin ruperea unei singure legături.

II. *Fragmentări ce decurg cu transpoziţia unui atom de hidrogen*: Scindarea mai multor legături implicînd transferul unui hidrogen de la un atom la altul.

III. *Fragmentări complexe*: Sub această denumire sînt cuprinse reacţiile ce au loc în ionii conţinînd un sistem ciclic sau/şi un sistem aromatic, în care se elimină fragmente ce conţin atomi din ciclu.

IV. *Fragmentări ce decurg cu dubla transpoziţie a hidrogenului*: Transpoziţia simultană a doi atomi de hidrogen de la fragmentul neutru ce urmează a se elimina spre fragmentul ionic ce ia naştere.

V. *Fragmentări ce implică alte feluri de transpoziţii*: Sub această denumire sînt cuprinse fragmentările însoţite sau precedate de transpoziţii care nu includ neapărat transferul hidrogenului ci a altor atomi sau grupe de atomi.

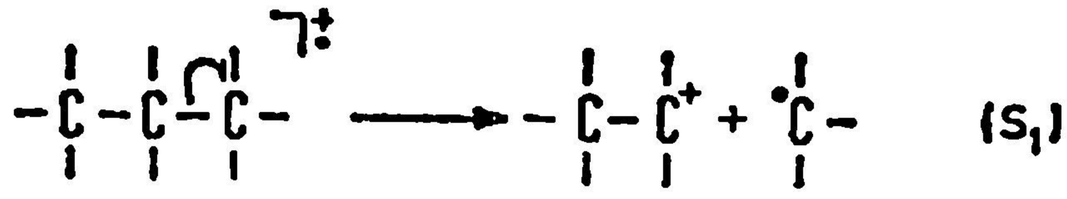
Scanned with OKEN Scanner

Sînt puţine substanţele a căror fragmentare să decurgă numai după una din aceste reacţii. De obicei, procesul de fragmentare a ionilor moleculari este rezultatul mai multor reacţii ce decurg paralel sau consecutiv. În funcţie de natura substanţei unele reacţii de fragmentare sînt mai favorizate iar altele, deşi existente, sînt mai puţin caracteristice. În paragrafele următoare se va descrie principial şi se va discuta un număr restrîns de exemple pentru fiecare tip de fragmentare.

2.3.3. Fragmentări simple (tip S)*

2.3.3.1. Hidrocarburi saturate. Eliminarea unui radical alchil

Molecula unei hidrocarburi saturate conţine numai legături σ între atomii componenţi. Tăria acestor legături fiind aproximativ aceeaşi, înlăturarea oricărui electron de legătură al moleculei sub impactul electronic are loc cu probabilitate egală. Ca urmare, ionii moleculari formaţi vor avea sarcina pozitivă nelocalizată. Fragmetarea acestor ioni moleculari poate avea loc la oricare din legăturile C—C, ducînd la formarea ionilor de carboniu şi a radicalilor alchil de formulă generală C_nH_{2n+1}. Acest proces de fragmentare se poate reda în general astfel:



(S$_1$)

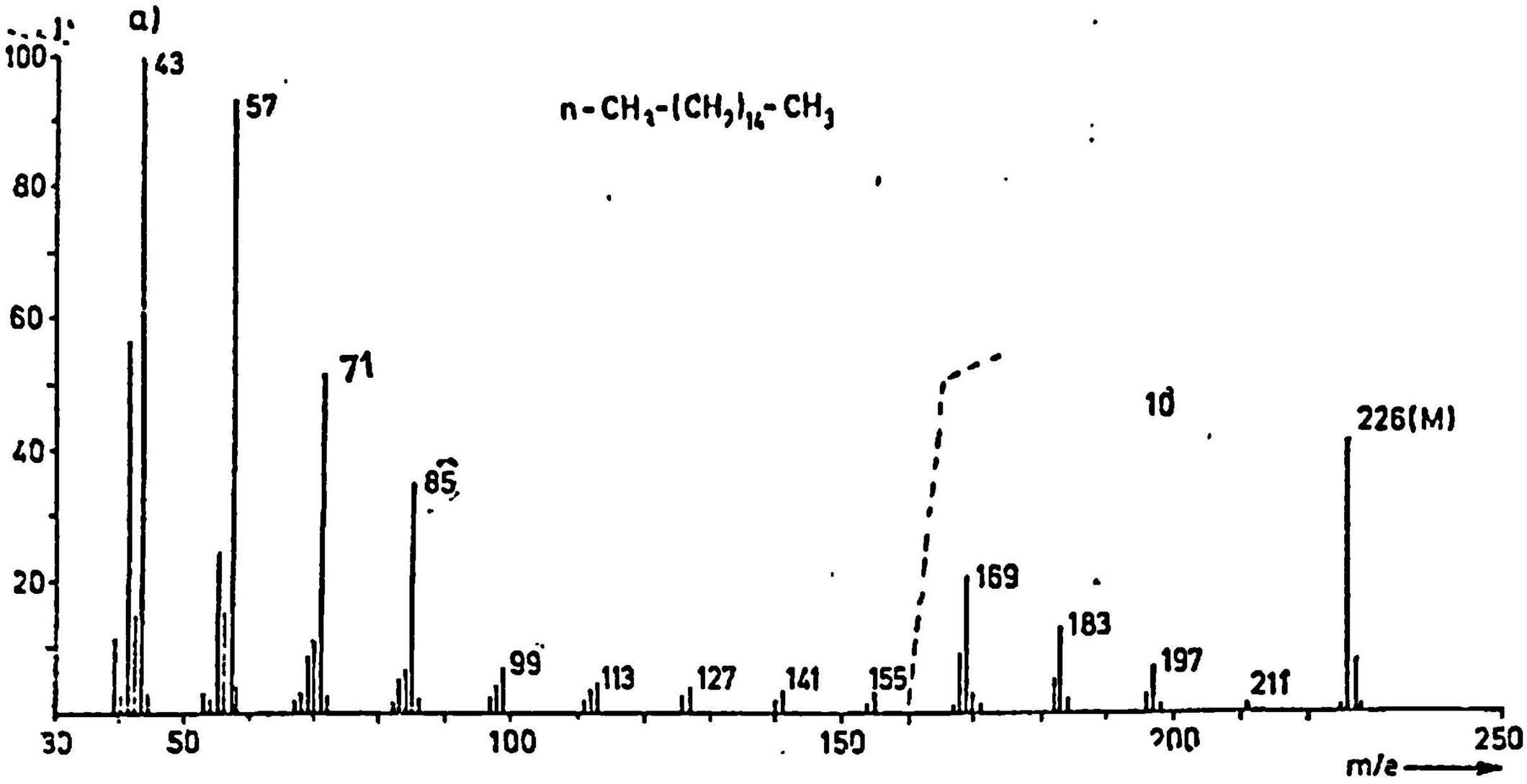
Ionii de fragmentare cu masă mare, formaţi în acest fel, se pot descompune mai departe, în timp ce ionii mai mici sînt mai stabili şi ca atare vor fi indicaţi în spectru prin picuri mai intense. În cazul hidrocarburilor saturate cu catena liniară, abundenţa ionilor de fragmentare scade treptat cu creşterea masei, astfel că spectrele de masă ale acestor substanţe au o alură tipică. Un astfel de spectru este, de exemplu, cel al *n*-hexadecanului indicat în fig. 2—9 *a*, care prezintă picuri de intensităţi maxime la *m/e* 43, 57, 71 ($n = 3$—5).

Hidrocarburile cu catene ramificate suferă de preferinţă ruperea unei legături C—C de la atomul de carbon cuaternar sau terţiar ca urmare a

---

* Pentru prescurtarea exprimării, tipurile de fragmentări vor fi adesea indicate prin iniţialele respective (vezi şi anexa 4)

Scanned with OKEN Scanner



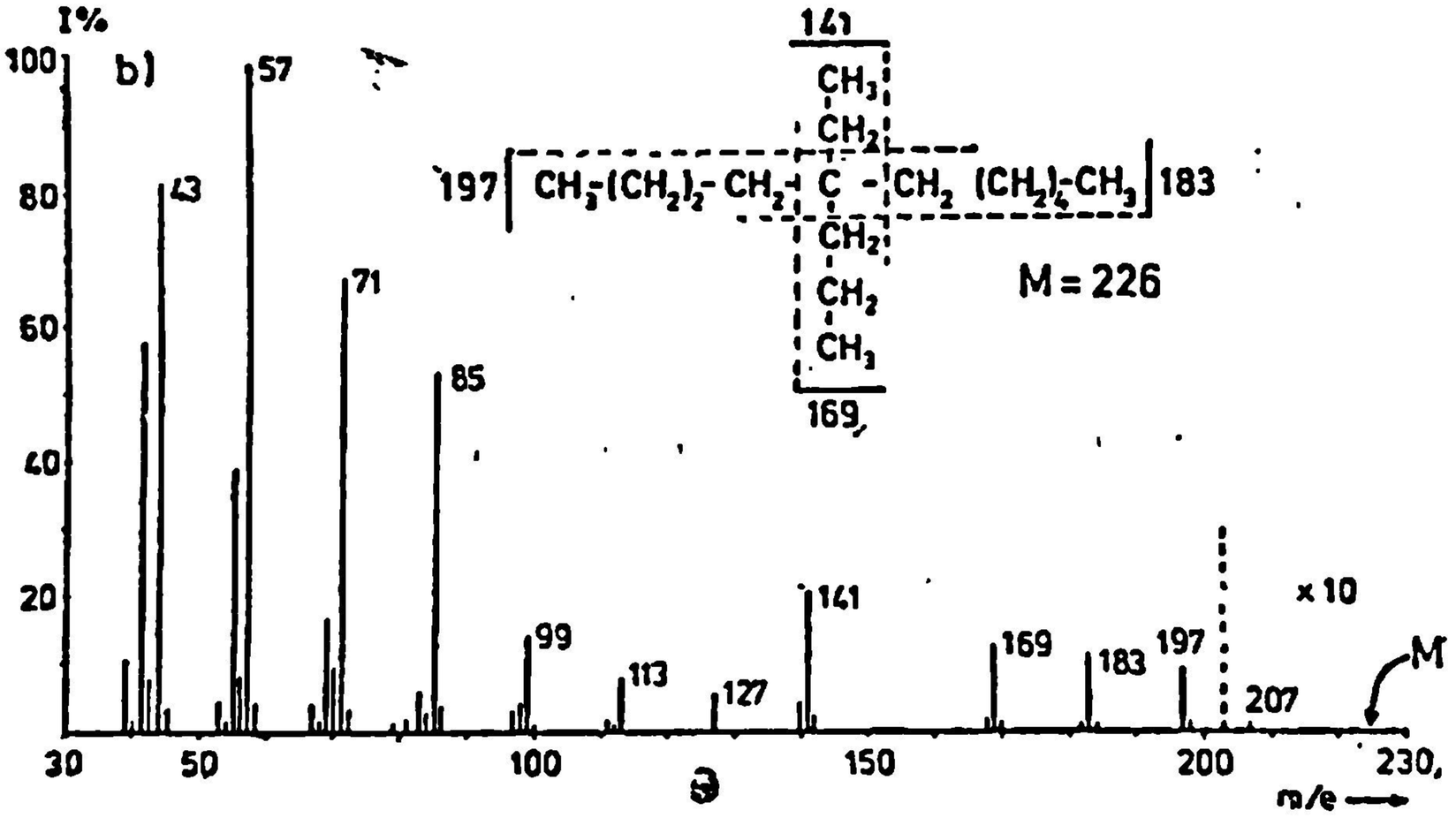


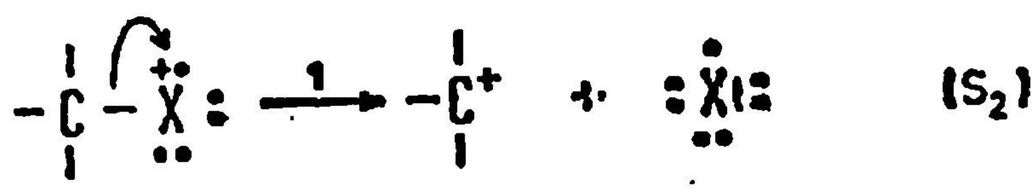
Fig. 2—9. Spectrele de masă ale hidrocarburilor saturate izomere $C_{16}H_{34}$.
a) *n*-Hexadecan; *b*) 5-Etil-5-propil-undecan

stabilității mai pronunțate a ionilor carboniu terțiari respectiv secundari astfel formați (vezi și § 2.1). Acest fapt este ilustrat în spectrul de masă al 5-etil-5-propil-undecanului (fig. 2—9 *b*), unde se observă că picurile corespunzătoare celor 4 ioni terțiari (*m/e* 141, 169, 183 și 197) sînt aproximativ de 10 ori mai intense decît cele ale izomerilor liniari respectivi.

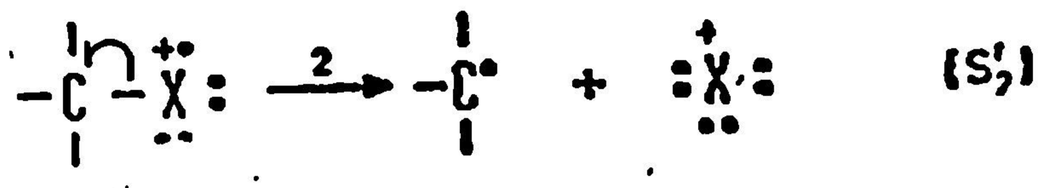
Fragmentarea de tip S_1 se întîlnește, în afara hidrocarburilor saturate și în cazul acizilor grași, al alcoolilor superiori și al derivaților acestor clase de substanțe.

2.3.3.2. Molecule ce conţin grupări funcţionale de ordinul I. Scindarea legăturii carbon-heteroatom

Prezenţa unei grupări funcţionale în molecula unei hidrocarburi influenţează fragmentarea acesteia. Astfel un substituent X de ordinul I poate cauza, ca urmare a efectului său inductiv, reacţiile de fragmentare 1 sau 2 unde



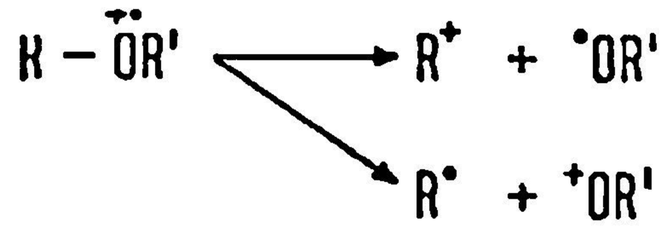
(S_2)



(S_2')

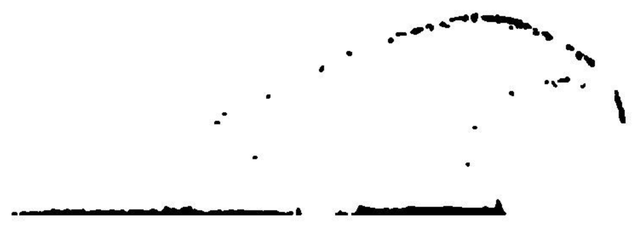
X poate să fie F, Cl, Br, I, NR_2, SR, OR. Dacă *X* este halogen, în urma procesului 1 se formează un ion alchil, iar în procesul 2 un ion pozitiv de halogen. Acest din urmă proces e mai favorabil în cazul iodului a cărui afinitate pentru electroni e cea mai scăzută. Competitivitatea celor două procese este mult influenţată şi de structura restului alchil deoarece aceasta determină stabilitatea carbocationului format.

Cazul cel mai bine studiat este $X = OR'$ (R' = alchil) cînd cele două procese de fragmentare 1 şi 2 duc la formarea ionilor alchil respectiv alcoxi. Formarea ionului alchil (procesul 1) este însă mai favorabilă deoarece pe de o parte, ionul alchil este mai stabil decît ionul alcoxi care conţine atomul de oxigen electronegativ, iar pe de altă parte, radicalul $R'O^{\bullet}$ este stabilizat prin efectul respingător de electroni al restului alchil. Dacă $R' = H$



o atare stabilizare a radicalului $^{\bullet}OH$ nu este posibilă, astfel că scindarea acestui rest în alcooli nu are loc decît atunci cînd alţi factori contribuie la stabilizarea fragmentelor, ca de exemplu formarea unui carbocation terţiar în cazul alcoolilor terţiari.

..O ilustrare simplă a tipului de fragmentare S_2 o constituie spectrul de masă al izopropil-hexil-eterului (*7*) (fig. 2—10).



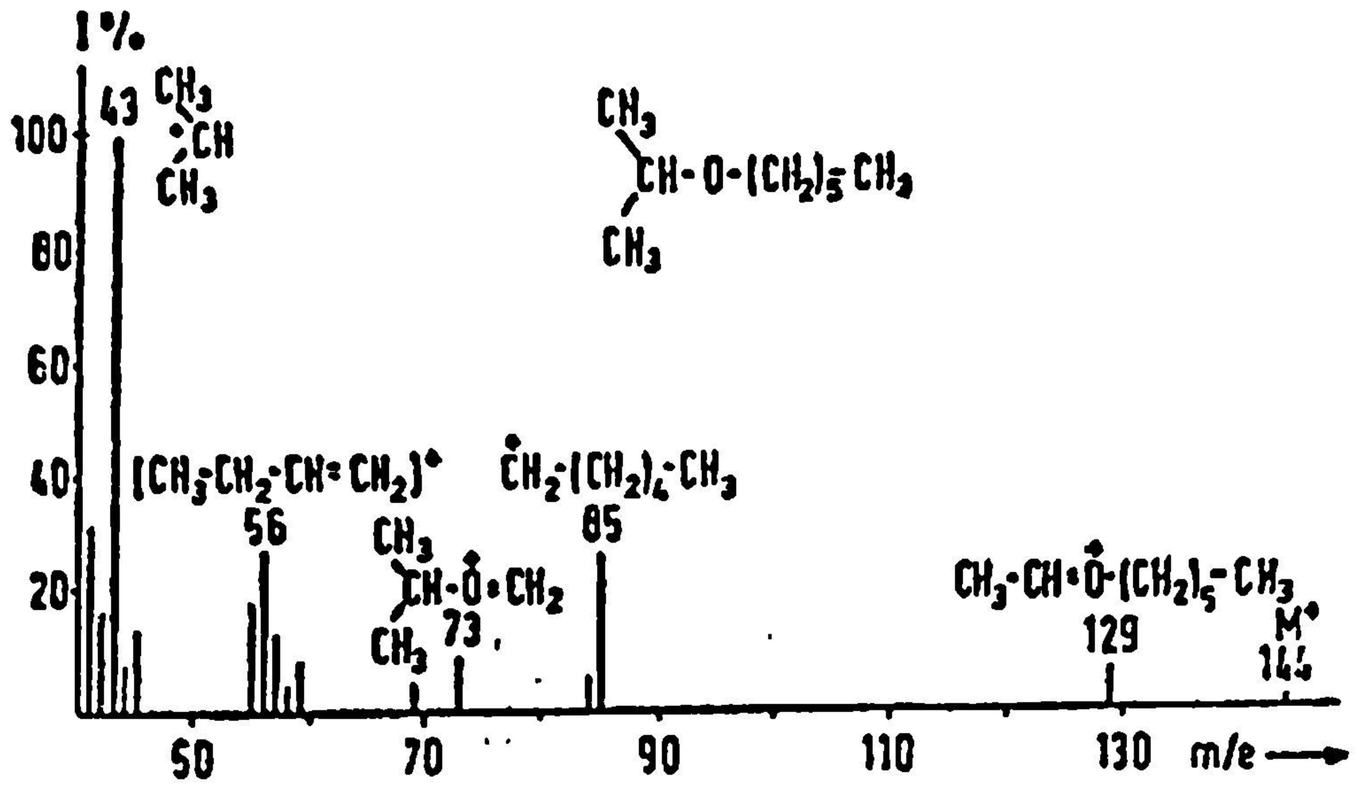
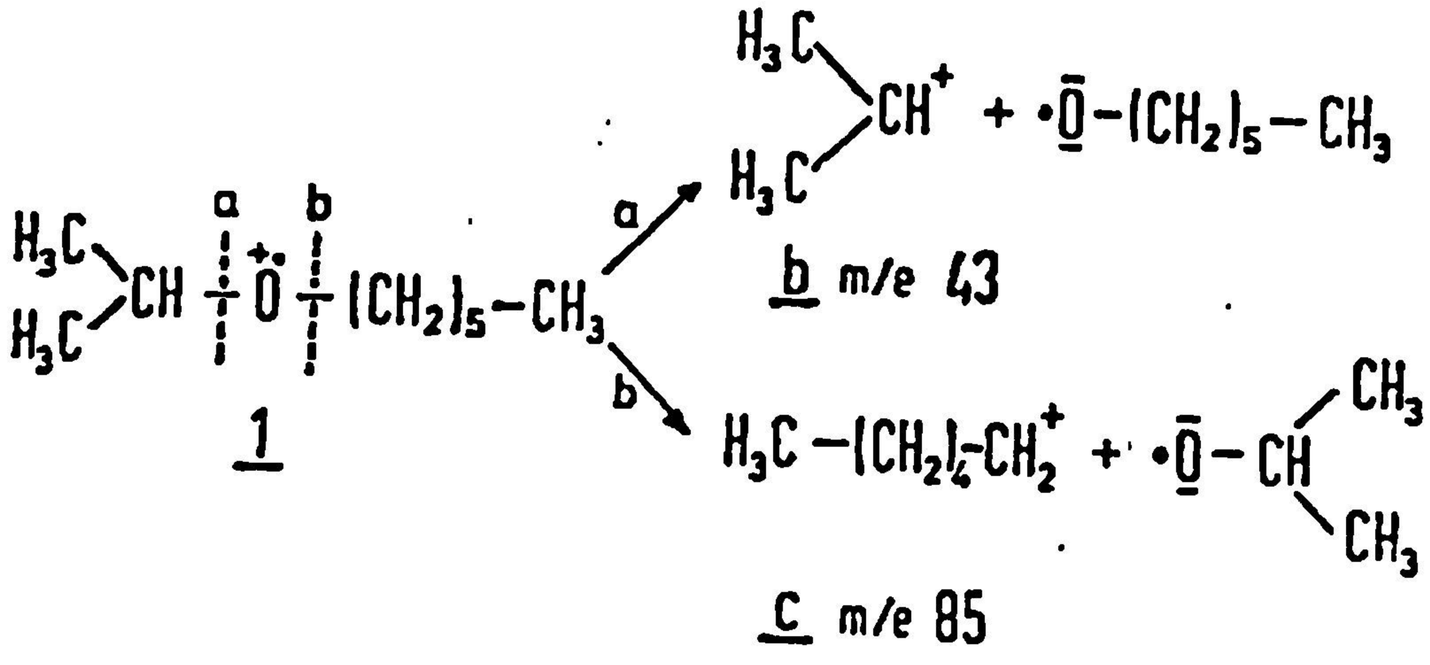
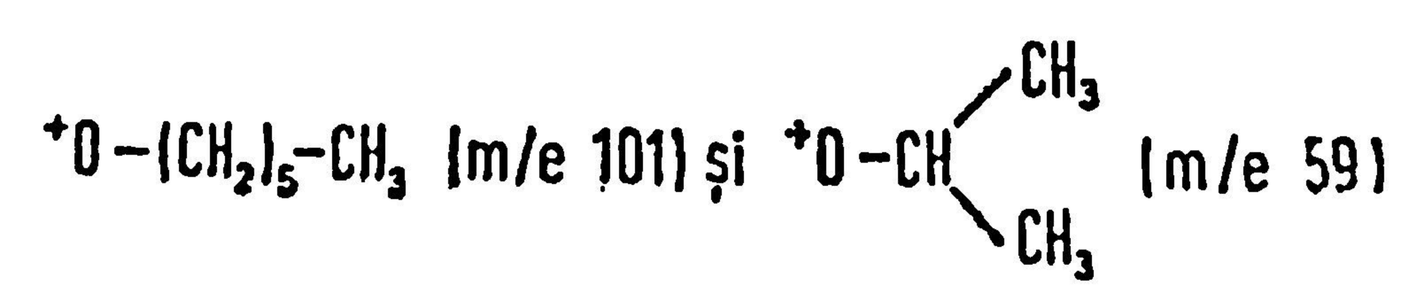


Fig. 2—10. Spectrul de masă al izopropil-hexil-eterului.

Fragmentarea acestei substanţe poate decurge fie prin scindarea legăturii a cînd se formează ionul *b*, *m/e* 43, fie prin scindarea legăturii b cînd se formează ionul *c*, *m/e* 85. Prezenţa ionilor *b* şi *c* este marcată de picuri foarte intense în spectru.



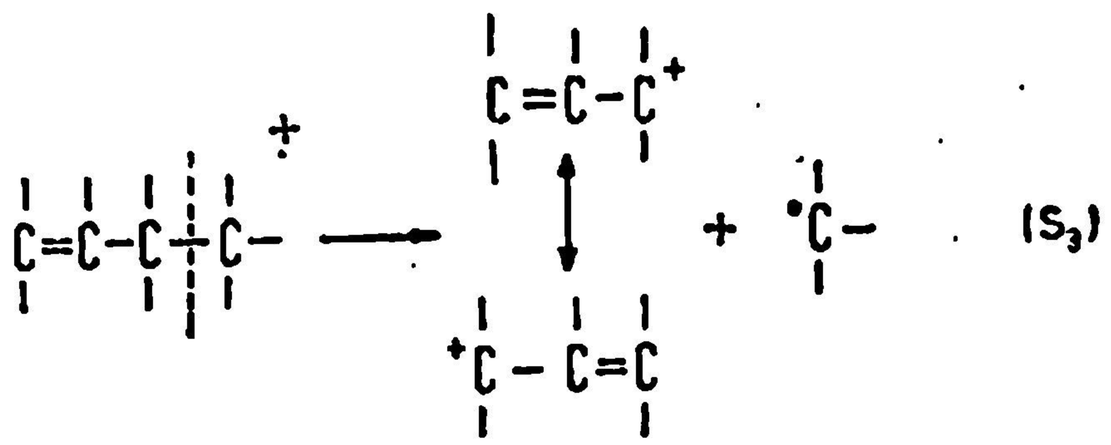
Dacă fragmentarea ar decurge conform procesului S_2' ar trebuie ca în spectru să fie prezente picuri corespunzătoare ionilor



Ori se observă că primul pic lipseşte complet iar al doilea e puţin intens.

2.3.3.3. Lanțuri ce conțin o dublă legătură. Scindare alilică

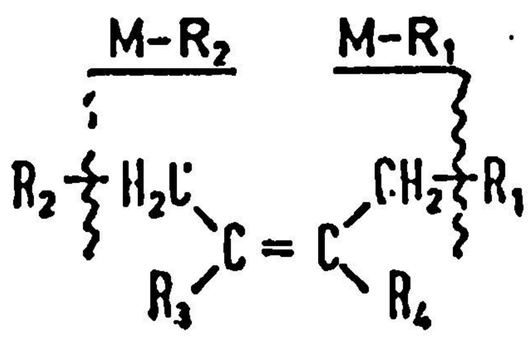
Dacă un ion molecular posedă o legătură dublă, este favorizată fragmentarea legăturii C—C din poziția β față de dubla legătură (poziția alilică). Carbocationul rezultat este stabilizat prin rezonanță.



(S_3)

Ca urmare a acestui fapt ar fi de așteptat ca spectrele de masă ale acelor olefine ce diferă doar prin poziția dublei legături să prezinte diferențe semnificative. Contrar așteptărilor însă, spectrele de masă ale acestor izomeri sînt foarte asemănătoare, de cele mai multe ori identice. Lucrurile se petrec ca și cum dubla legătură ar migra cu ușurință în ionul molecular, astfel încît, în ansamblul ionilor, fiecare legătură C—C are șanse egale de a fi situată în β față de legătura dublă și de a se fragmenta mai ușor. Cu alte cuvinte, localizarea dublei legături într-un lanț alifatic nu este posibilă, numai pe baza spectrelor de masă. În acest scop e necesară transformarea dublei legături într-o funcțiune și înregistrarea ulterioară a spectrului de masă (vezi § 4.2.4.3.)

Dacă însă ionul molecular are o structură care împiedică migrarea dublei legături, o fragmentare de tipul S_3 devine posibilă. Astfel, spectrul de masă al unei olefine cu structura generală *2*, prezintă picurile $M-R_1$ și $M-R_2$ ca foarte caracteristice. În acest caz, migrarea dublei legături (considerată ca avînd loc prin deplasări succesive de ioni de hidrură și radicali de hidrogen) este împiedicată ca urmare a substituirii tuturor atomilor de hidrogen olefinici cu radicali alchil.

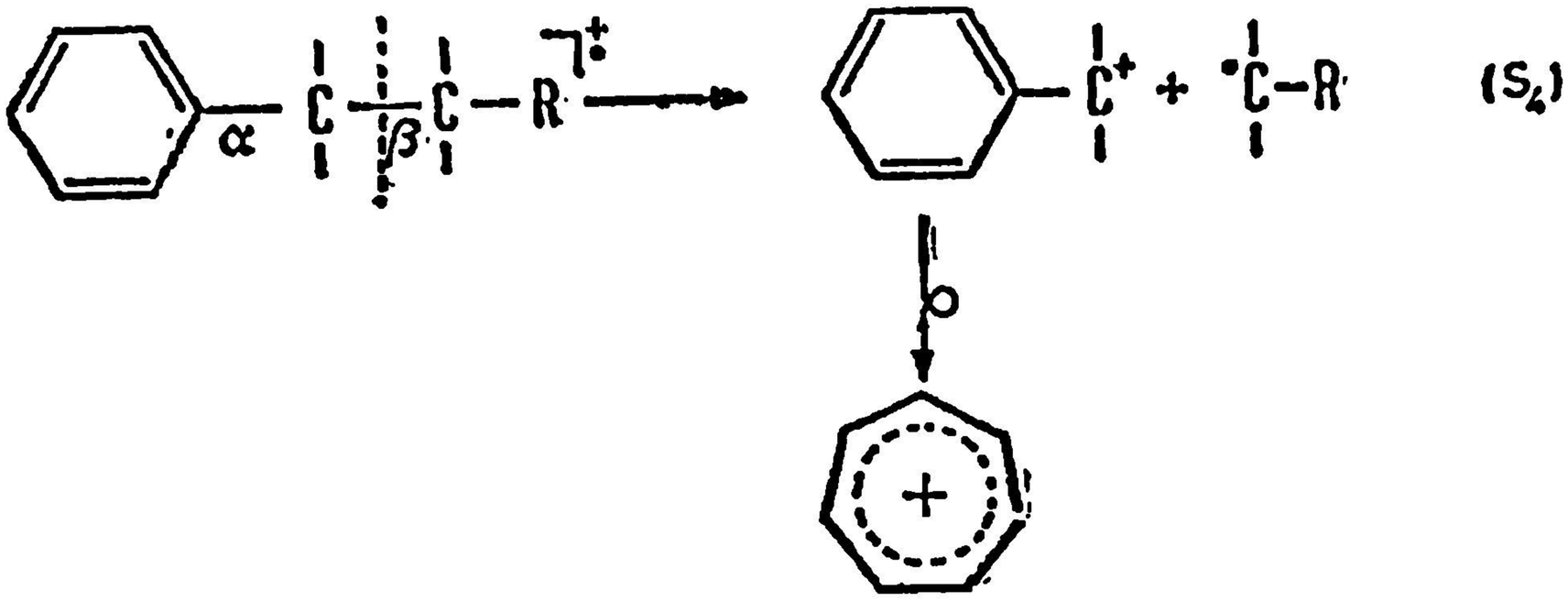


2

Acest tip de fragmentare este caracteristic hidrocarburilor olefinice, terpenelor, acizilor grași nesaturați și esterilor acestora.

2.3.3.4. Scindarea legăturii carbon-carbon din poziţia β faţă de un sistem aromatic. Scindare tropilică

Dacă un nucleu aromatic este substituit cu un rest alchil sau face parte dintr-un sistem policiclic, este favorizată scindarea legăturii din poziţia β faţă de nucleul aromatic. Astfel,



în spectrele de masă ale alchil-benzenilor (fig. 2—11) se remarcă intensitatea deosebită a picurilor *m/e* 91 corespunzătoare ionilor $C_7H_7^+$ obţinuţi în urma unei fragmentări de tip S_4. Marcarea cu deuteriu şi cu ^{13}C a dovedit că toţi cei 7 atomi de hidrogen ai ionului $C_7H_7^+$ sînt echivalenţi, sugerînd formularea sa ca ion de tropiliu.

Formarea ionului de tropiliu este infuenţată de natura restului R; dacă acesta are o capacitate pronunţată de stabilizare a sarcinii (pe una

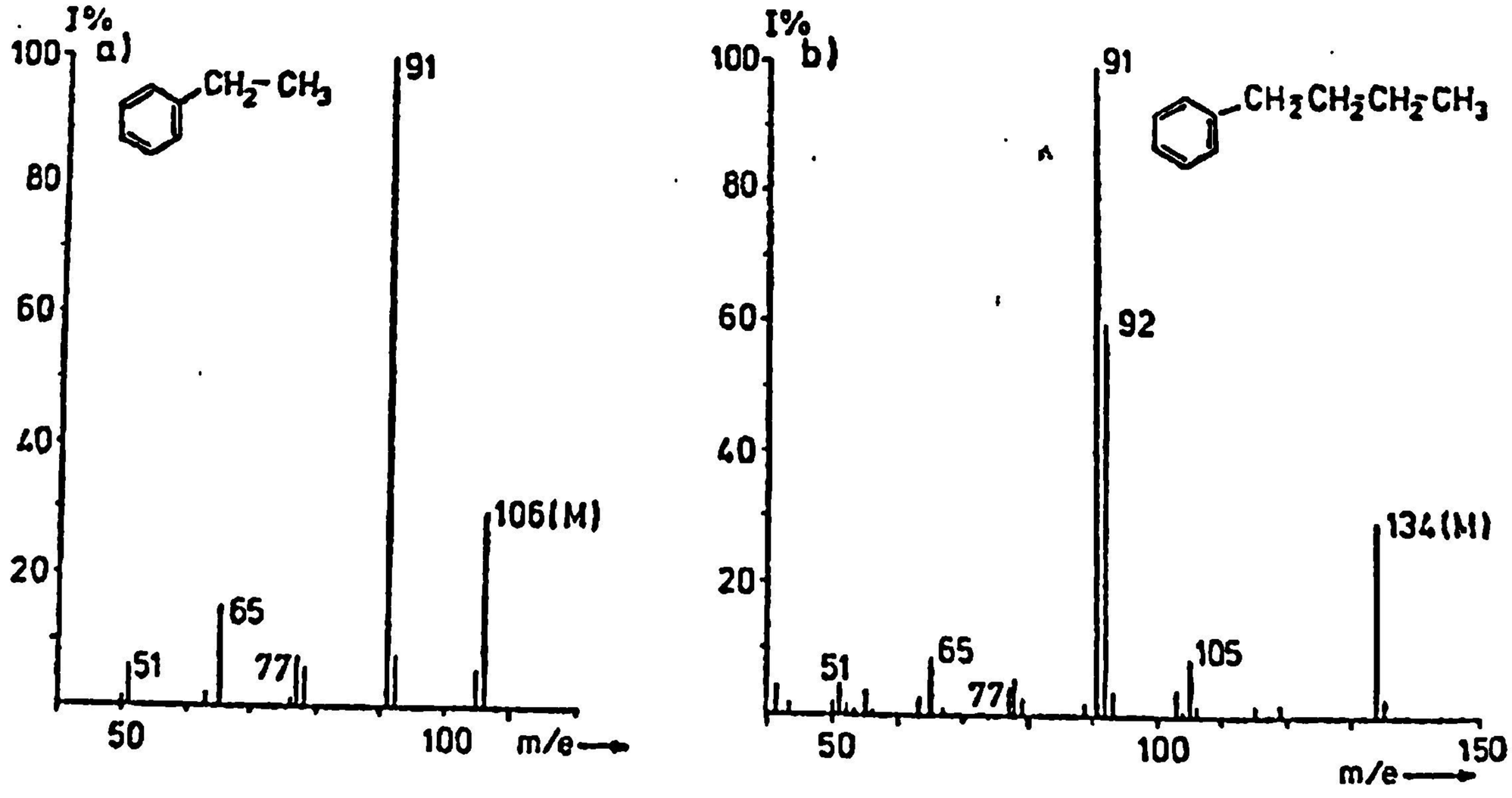
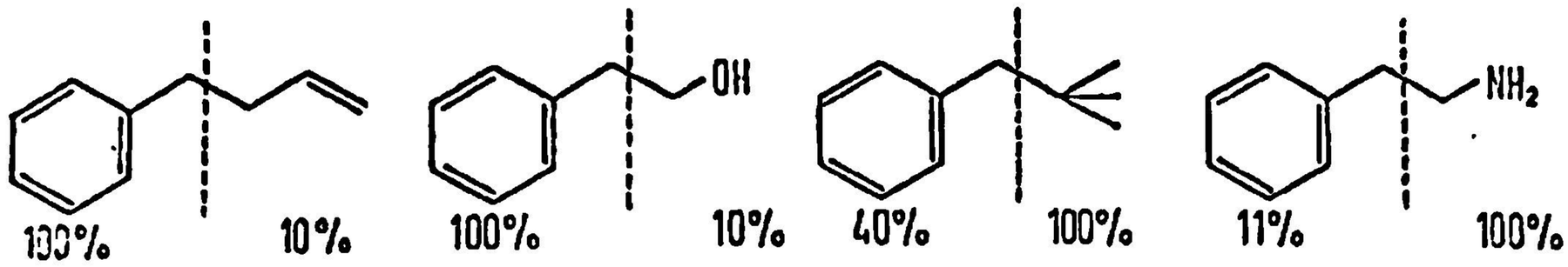
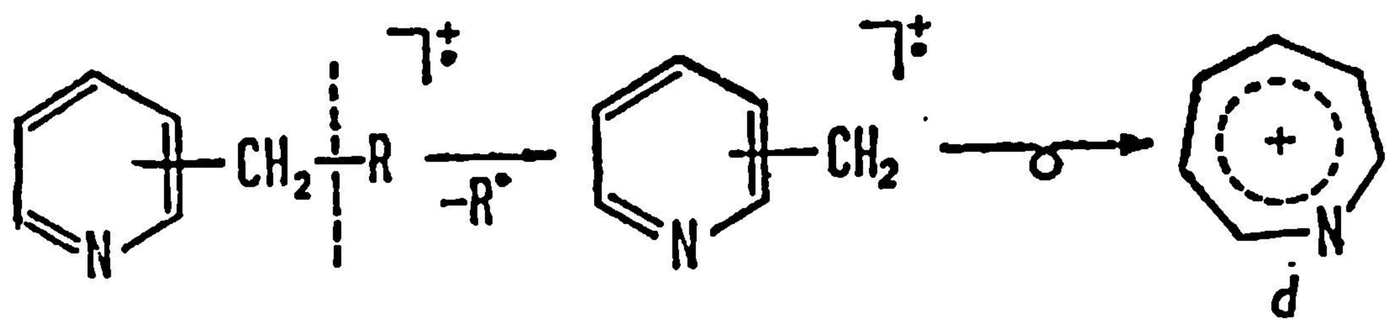


Fig. 2—11. Ilustrarea sciudării tropilice în spectrele de masă ale alchil-benzenilor.
a) Etilbenzen; b) Butilbenzen.

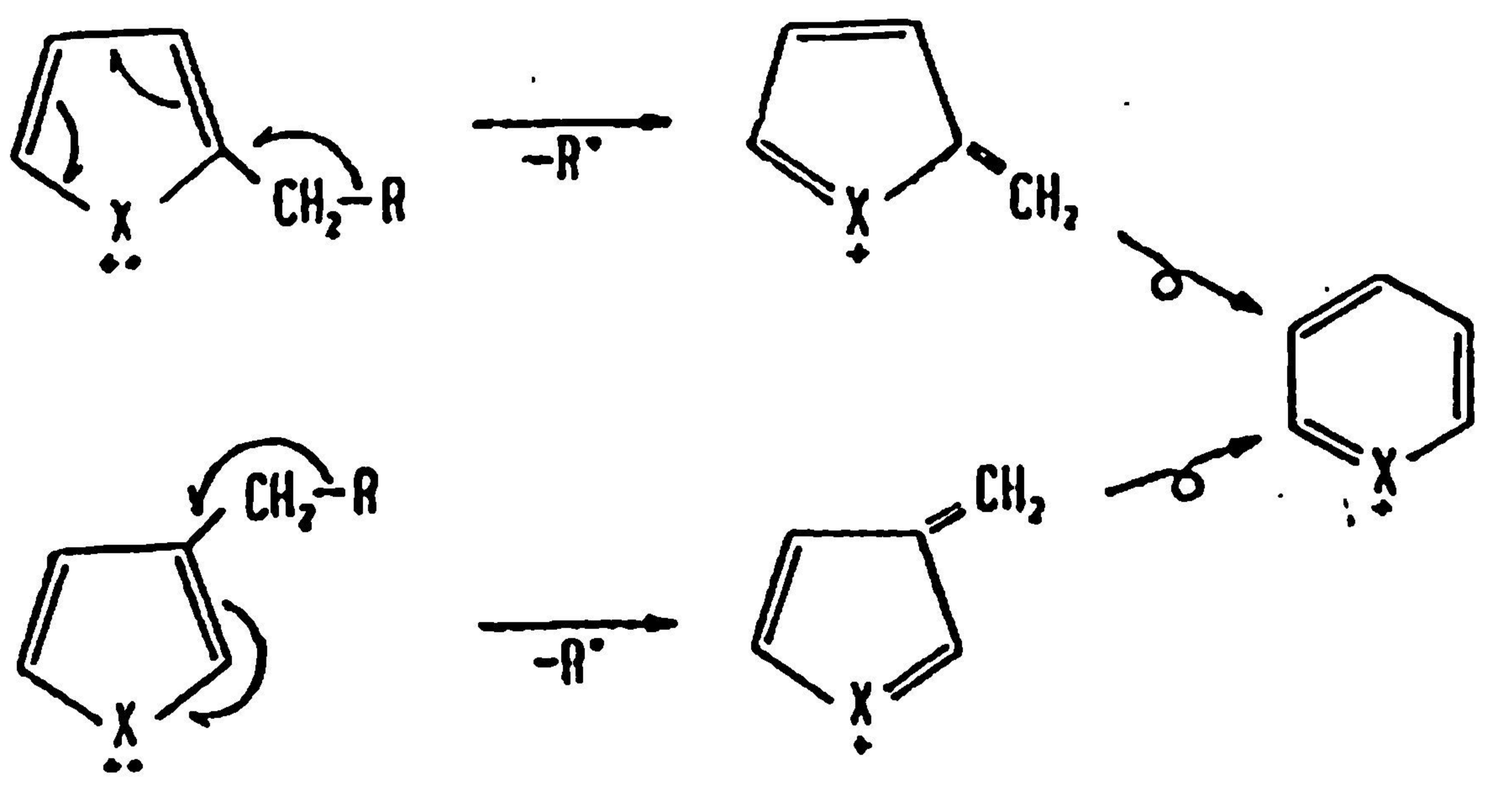
din căile discutate la paragraful 2.1) abundența ionilor tropiliu scade, așa cum se vede din exemplele de mai jos:



Derivații alchilați ai heterociclurilor aromatice cu 6 atomi suferă și ei o scindare analoagă. Spectrele de masă ale alchil-piridinelor, de exemplu, prezintă un pic la *m/e* 92, atribuit ionului de azatropiliu (*d*) ce se formează în reacția de fragmentare.



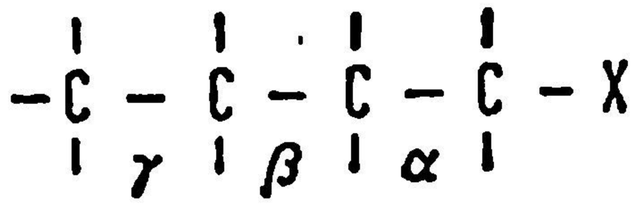
Transpoziții similare cu lărgire de ciclu sînt postulate și în cazul heterociclurilor cu inele de 5 atomi. Indiferent de poziția substituentului, fragmentarea este inițiată de pierderea unui electron neparticipant al heteroatomului care induce transferul unui electron al legăturii β, cu formarea unei legături noi de tip „oniu".



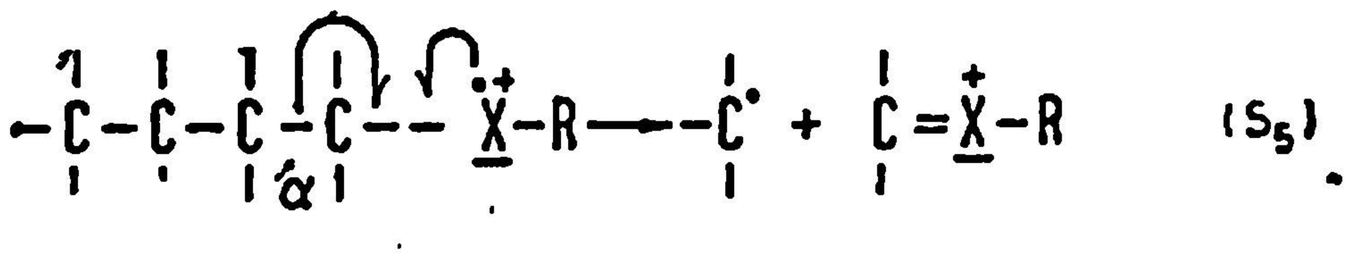
Pentru ilustrarea acestor cazuri vezi „Compuși heterociclici".

2.3.3.5. Scindarea „oniu" în α față de legătura simplă C—X

Într-o moleculă ce conține o legătură simplă între un atom de carbon și heteroatomul unei grupări funcționale are loc cu preponderență scindarea legăturii carbon-carbon din poziția α față de heteroatom. Denumirea legăturilor α, β, γ,... față de heteroatom e indicată în formula de mai jos, iar scindarea acestor legături într-un proces e cunoscută sub numele de „scindare α", „scindare β" etc.



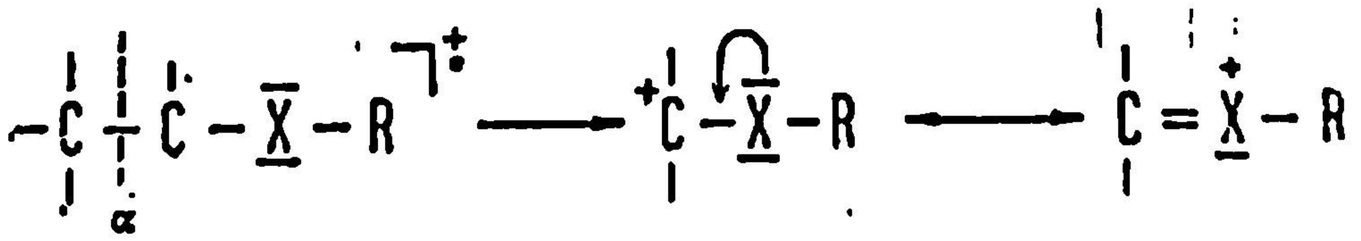
„Scindarea α" este inițiată prin înlăturarea unui electron neparticipant al heteroatomului și localizarea la acest centru a sarcinii pozitive (vezi și § 2.1). În vederea stabilizării radicalului astfel format este transferat un electron al legăturii α, fapt ce slăbește legătura respectivă cauzînd în



(S5)

cele din urmă scindarea sa. În urma acestei reacții se elimină un radical neutru și se formează un ion de fragmentare prin punerea în comun a electronului desperecheat al heteroatomului cu un electron σ al legăturii α. El are un număr par de electroni, iar sarcina pozitivă e localizată la heteroatom (ion „oniu"). O atare specie de ioni este stabilă. Formarea sa este favorizată și din punct de vedere energetic deoarece noua legătură se formează concomitent cu scindarea vechii legături.

Privit din alt punct de vedere acest proces poate fi considerat ca având loc datorită capacității perechii de electroni neparticipanți ai heteroatomului de a participa la stabilizarea prin rezonanță a sarcinii pozitive rezultate în urma scindării legături C—C din α.



Rezultatul este exact același.

Acest tip de fragmentare se întîlnește pentru X = NH, O, S, adică în următoarele clase de compuși: alcooli, eteri, tioeteri, amine, aminoacizi, hidrați de carbon, alcaloizi etc.

Scanned with OKEN Scanner

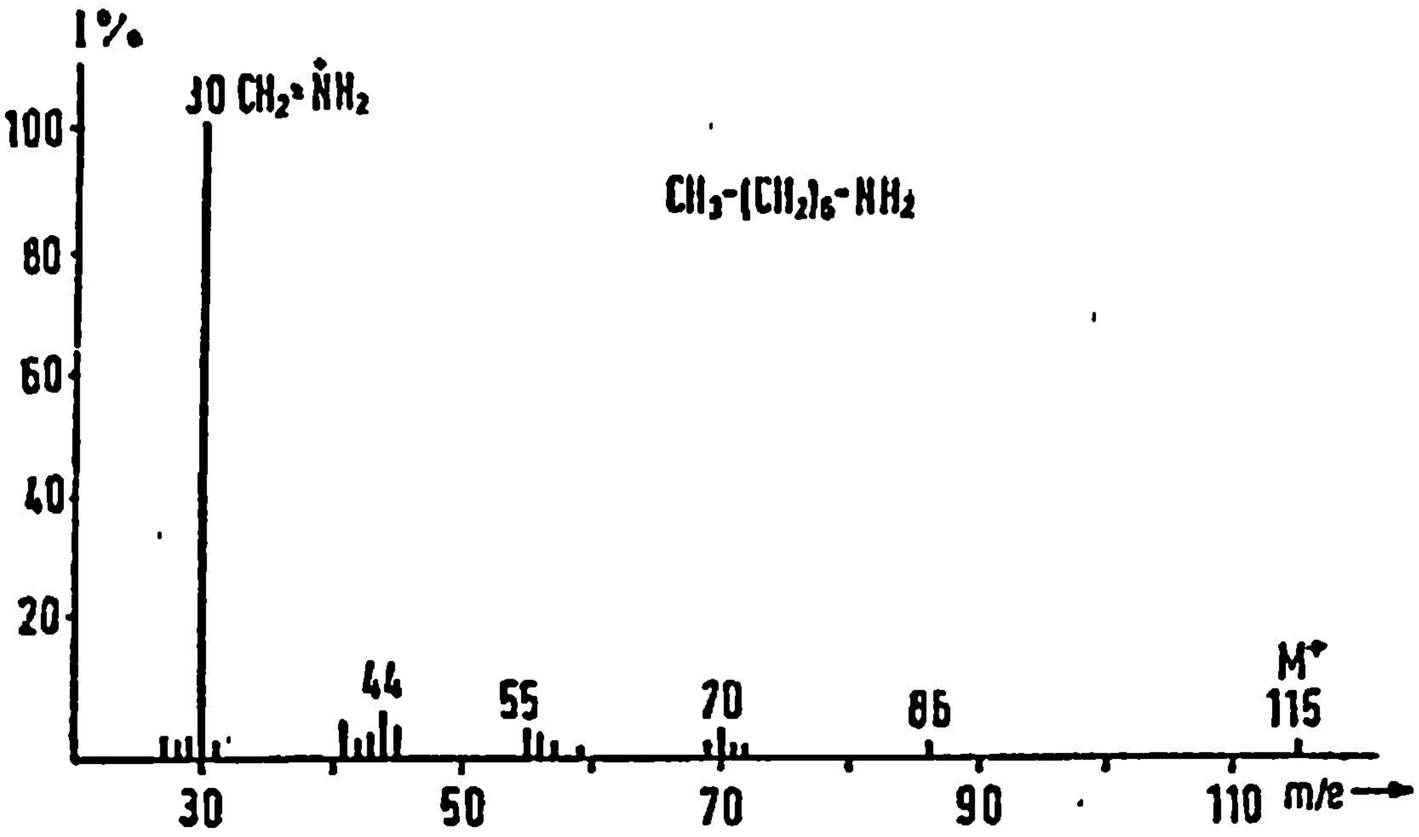
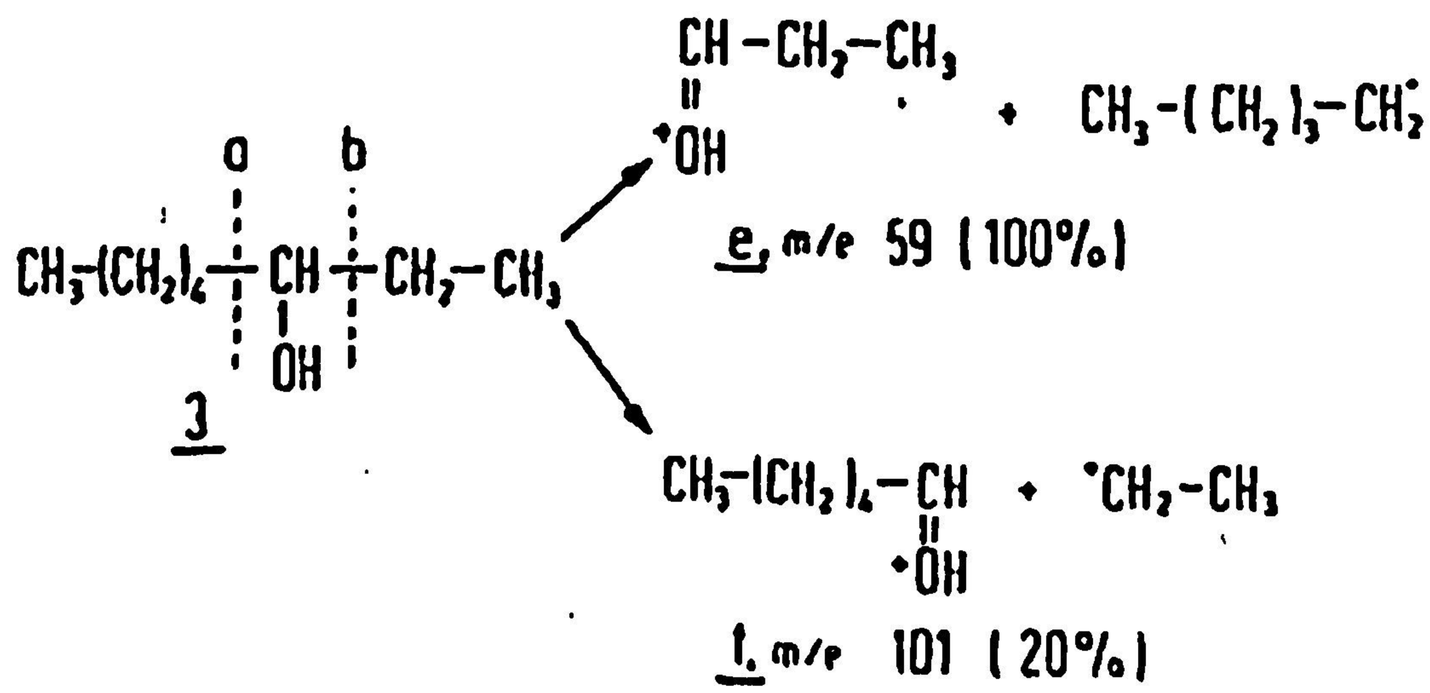


Fig. 2—12. Spectrul de masă al *n*-heptilaminei.

Pentru ilustrare e redat spectrul *n*-heptilaminei (fig. 2—12), al cărui pic de bază, *m/e* 30, corespunde ionului $CH_2=\overset{+}{N}H_2$ obţinut printr-o scindare de tip S_5.

Atomul de carbon al grupării $-\overset{|}{C}-X-R$ poate avea valenţele libere satisfăcute de resturi alchil de lungimi diferite. Probabilitatea de scindare a unui radical alchil în astfel de compuşi e cu atît mai mare cu cît radicalul e mai mare. De exemplu, în cazul *n*-octan-3-olului (*3*), ionul *e*, *m/e* 59 format prin scindarea restului mai mare este de cca 5 ori mai abundent ca ionul *f*, *m/e* 101 (fig. 2—13).



Dacă o moleculă conţine diferite grupări funcţionale de acest tip atunci va exista o competiţie între procesele de scindare a legăturii α faţă de fiecare grupă. Intensităţile picurilor corespunzătoare fragmentelor „oniu"

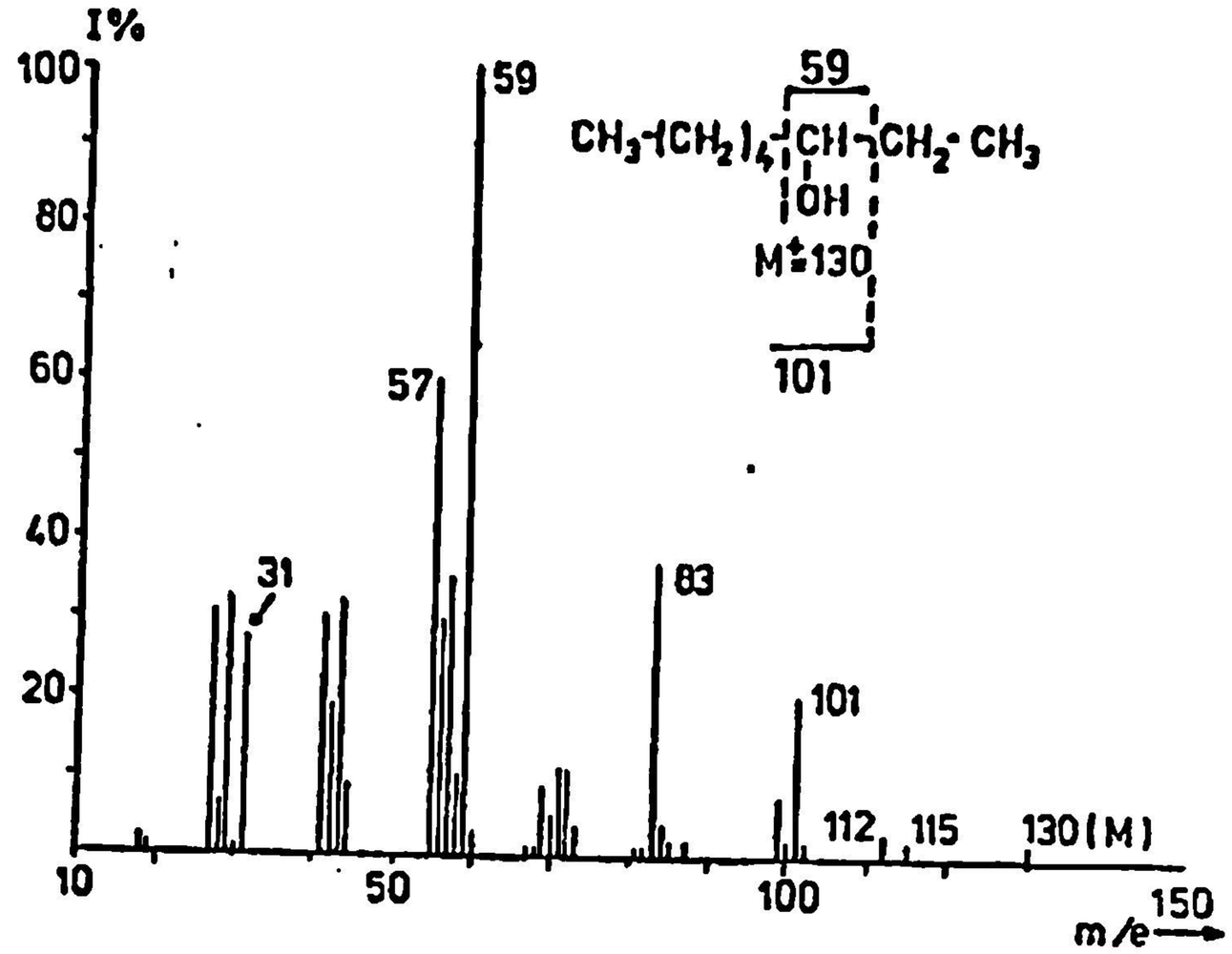
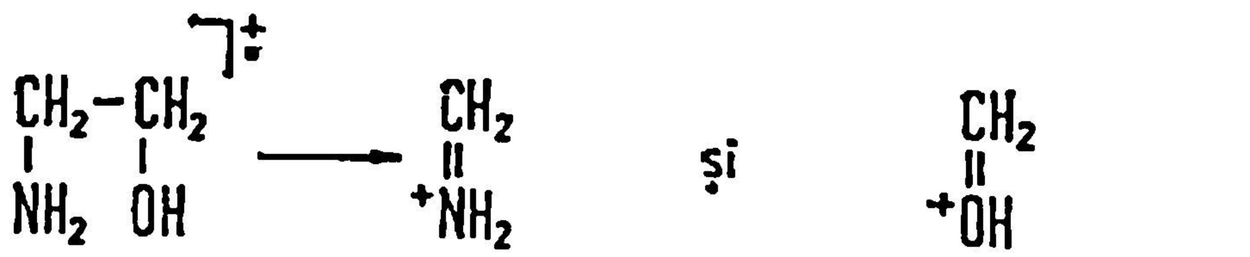


Fig. 2—13. Spectrul de masă al *n*-octan-3-olului (*3*).

formate în aceste procese reflectă stabilităţile acestor ioni. De exemplu raportul intensităţilor picurilor corespunzătoare ionilor $CH_2 = \overset{+}{N}H_2$ (*g*) şi $CH_2 = \overset{+}{O}H$ (*h*) în spectrul de masă al etanolaminei este 10 : 1.



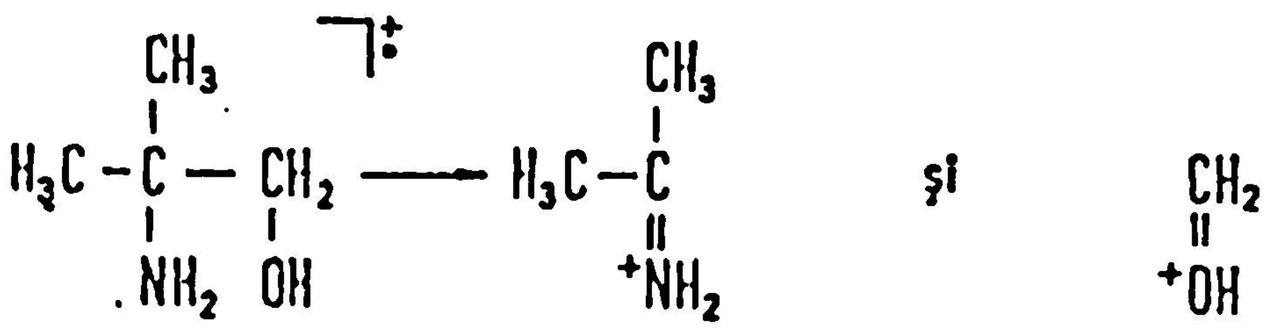
Stabilitatea ionilor de acest tip scade în ordinea:

$$CH_2 = \overset{+}{N}H_2 > CH_2 = \overset{+}{S}H > CH_2 = \overset{+}{O}H$$

Prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu alte grupe, stabilitatea acestor ioni se modifică. Grupele respingătoare de electroni vor cauza o creştere iar cele atrăgătoare o scădere a stabilităţii. Astfel, substituirea cu metil (grupă respingătoare de electroni) a celor doi atomi de hidrogen legaţi de carbo-

Scanned with OKEN Scanner

nul purtător al funcţiei amino în etanolaminǎ (compusul 5) modifică raportul intensităţii celor doi ioni (*i* şi *h*) de la 10 : 1 la 20 : 1



5 *i*, m/e 58 (100%) *h*, m/e 31 (5%)

De remarcat faptul că grupările respingătoare de electroni nu fac altceva decît să mărească bazicitatea heteroatomului de care se leagă direct sau prin intermediul unui atom de carbon. Variaţia intensităţii picurilor corespunzătoare acestor ioni este, cu alte cuvinte, o măsură a variaţiei bazicităţii heteroatomului respectiv. Studierea bazicităţii cu ajutorul spectrometriei de masă prezintă avantajul că, spre deosebire de metodele în soluţie, bazicitatea nu e influenţată de solvent. Aşa de exemplu, în soluţie apoasă aminele terţiare sînt baze mai slabe decît aminele secundare deşi cele trei grupe alchil din primul caz măresc mai mult densitatea de electroni la azot. În cloroform însă se regăseşte ordinea firească a bazicităţii aminelor:

terţiare > secundare > primare.

La acest rezultat duce şi studiul spectrelor de masă al aminelor care arată că abundenţa fragmentelor $\overset{|}{C}=\overset{+}{N}R_2$ obţinute din aminele terţiare este mai mare decît cea a fragmentelor $\overset{|}{C}=\overset{+}{N}HR$ şi $\overset{|}{C}=\overset{+}{N}H_2$ din aminele secundare respectiv primare.

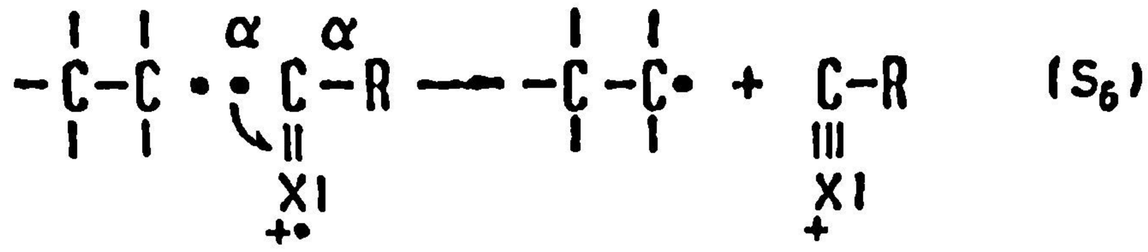
Pînă aci s-au prezentat doar exemple în care *R* din relaţia S_5 era un atom de hidrogen. Dacă *R* este alchil (eteri, tioeteri, amine secundare, terţiare etc.) ionii obţinuţi în fragmentarea de tip S_5 (de exemplu *c* şi *f*) scindează în continuare o olefină (vezi fragmentarea T_4'). Dacă atomul de carbon care poartă gruparea funcţională *X* face parte dintr-un sistem ciclic, are loc o fragmentare complexă de tip C_3 (vezi § 2.3.5.3).

2.3.3.6. Scindarea „oniu" în α faţă de legătura dublă C=X

Moleculele care conţin o legătură dublă C=*X* suferă cu preponderenţă o scindare a legăturii din α. Acest proces poate fi privit, analog scindării de tipul S_5, ca decurgînd pe două căi, al căror rezultat este acelaşi:

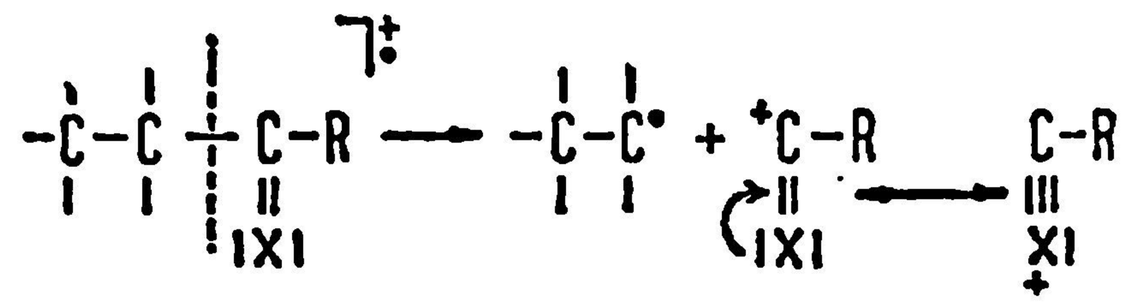
Scanned with OKEN Scanner

— înlăturarea unui electron neparticipant al heteroatomului urmat de transferul unui electron al legăturii α spre sarcina pozitivă.



(S_6)

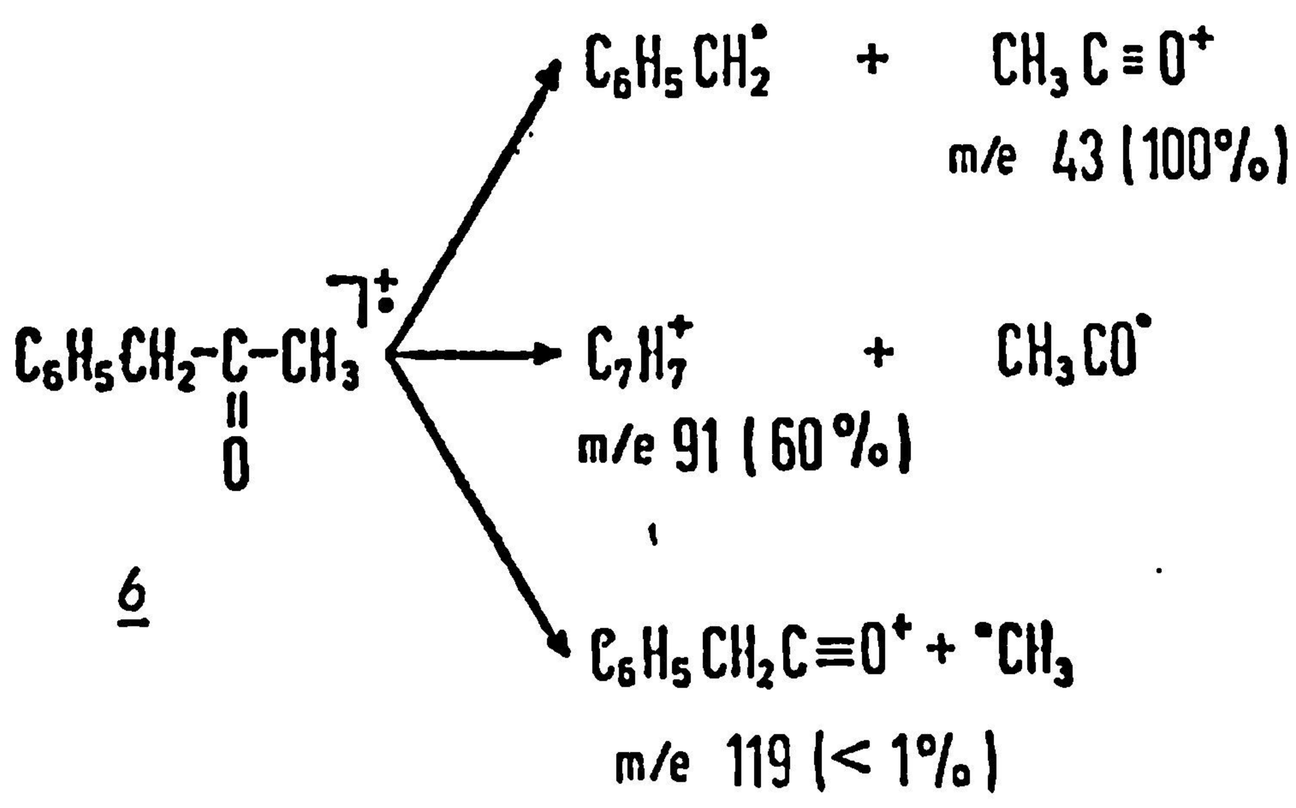
— scindarea unei legături α urmată de participarea electronilor de valenţă ai heteroatomului la stabilizarea prin rezonanţă a ionului carboniu format.



Evident, că în mod cu totul analog poate avea loc şi scindarea celeilalte legături α cu eliminarea radicalului $R^{\bullet}$. Predominarea scindării uneia sau a alteia din legăturile α este funcţie de stabilitatea ionilor şi a radicalilor ce se formează.

Scindările de tipul S_6 se întîlnesc îndeosebi la substanţele a căror heteroatom este oxigenul; compuşii ce conţin grupele C=S, C=N dau fragmente ionice de tipul $R-C\equiv\overset{+}{X}$ mai puţin stabile. Restul R poate fi hidrogen, alchil, aril, alcoxil, amino etc., cuprinzînd deci clase de substanţe cum ar fi: aldehidele, cetonele, chinonele, esterii, amidele, peptidele, steroidele.

Un exemplu interesant îl constituie spectrul de masă al metil-benzil-cetonei *6* (fig. 2—14). Existenţa picurilor *m/e* 43, 91, 119 arată că ionul molecular suferă mai multe procese de fragmentare paralele. Abundenţa mai ridicată a ionului *m/e* 43 în comparaţie cu cea a ionului *m/e* 91 se expli-



6

că atît printr-o mai bună stabilizare a sarcinii de către ionul CH_3CO^+ cît şi prin stabilitatea mai mare a radicalului benzil eliminat în comparaţie cu cea a radicalului acetil. Stabilitatea redusă a radicalului metil este motivul abundenţei scăzute a ionului *m/e* 119.

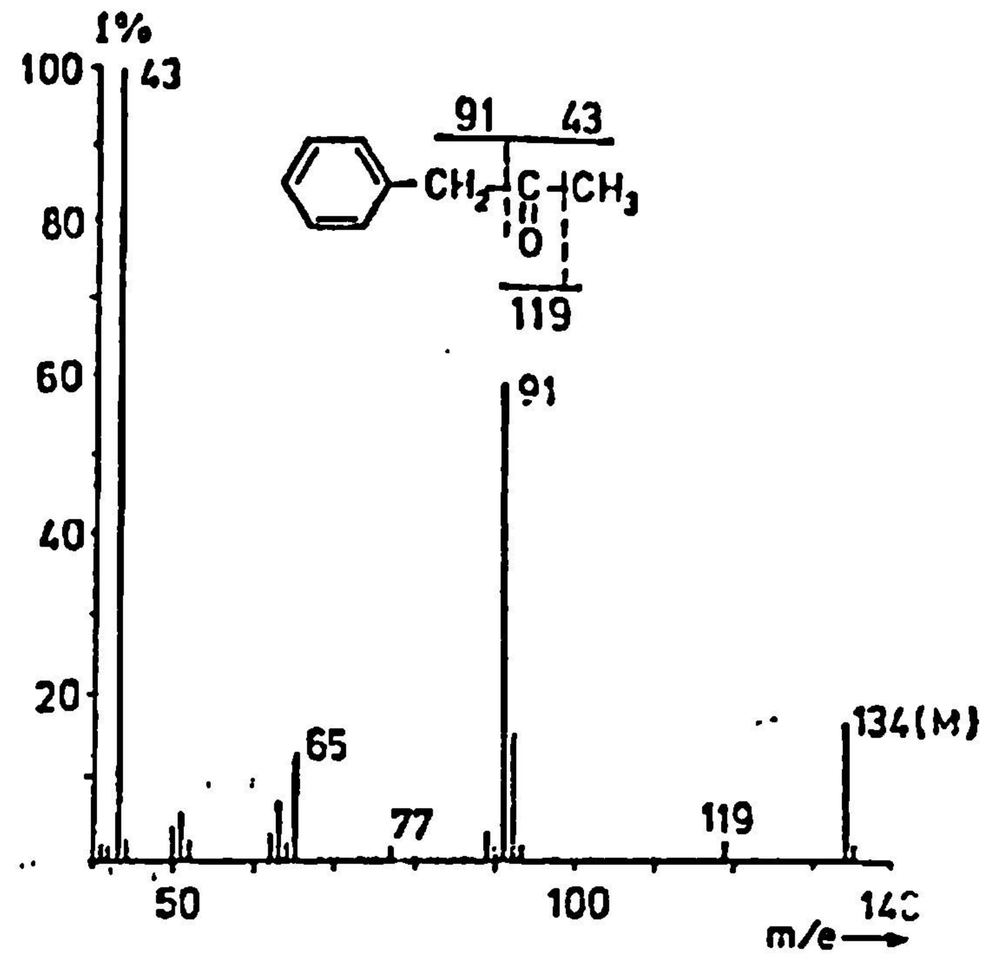
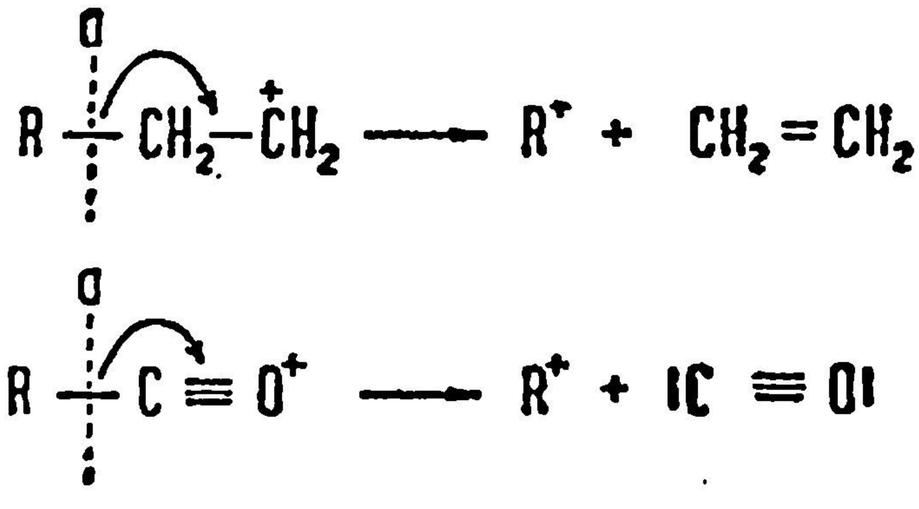


Fig. 2—14. Spectrul de masă al metil-benzil-cetonei.

2.3.3.7. Scindarea unei molecule neutre dintr-un ion de fragmentare

Majoritatea tipurilor de fragmentări simple discutate pînă aci s-au referit în mod deosebit la scindarea unei legături a ionului molecular. Este însă posibil ca şi ionii de fragmentare să sufere la rîndul lor scindarea unor legături (fragmentări succesive) ducînd la formarea de fragmente mai mici. Unul din cele mai simple moduri de scindare a unui ion de fragmentare (în special a celor cu număr par de electroni) constă în eliminarea unei molecule neutre prin ruperea unei singure legături.

Astfel, de exemplu, ionii de tipul S_1 elimină etenă, iar cei de tipul S_6 oxid de carbon. Mecanismul ambelor procese constă în deplasarea unei perechi de electroni după cum urmează.

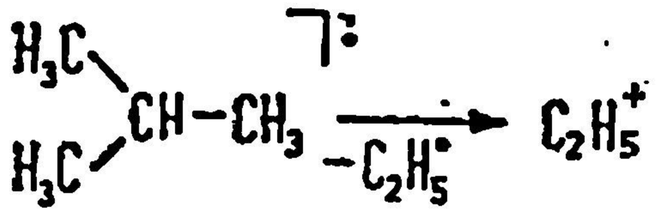


Formarea ionului R^+ poate avea loc în ambele cazuri şi într-o singură etapă, printr-o fragmentare simplă a ionului molecular la nivelul legăturii a. Prezenţa picurilor metastabile confirmă însă că în cazul multor hidrocarburi ionul R^+ apare în urma unui proces ce decurge în două etape: scindare S_1 urmată de S_7. Eliminarea oxidului de carbon constituie o fragmentare des întîlnită în cazul substanţelor ce conţin o grupare carbonilică; ea explică abundenţă mărită a ionilor alchil în spectrele acestor compuşi.

Scanned with OKEN Scanner

2.3.4. Fragmentări ce decurg cu transpoziţia unui atom de hidrogen (Tip T)

Încă de la începuturile spectrometriei de masă a compuşilor organici s-a observat că formarea unor fragmente nu poate fi explicată numai prin simpla scindare a uneia sau a mai multor legături. Aşa de exemplu spectrul de masă al izobutanului conţine un pic la *m/e* 29 care corespunde ionului $C_2H_5^+$. Cum însă izobutanul nu conţine nici o grupă etil, formarea acestui fragment poate avea loc numai în urma unei transpoziţii. În prezent se cunoaşte un număr foarte mare de fragmentări în urma cărora iau naştere



ioni de acest tip numiţi în general „ioni de transpoziţie". În funcţie de transpoziţiile ce au loc în procesul de formare a acestor ioni, se pot distinge fragmentări ce implică migrarea unuia sau a doi atomi de hidrogen (transpoziţie a hidrogenului) sau transpoziţiile altor atomi sau grupe de atomi de la un centru la altul al ionului (transpoziţii de schelet (vezi § 2.3.7)).

Indiferent de natura atomilor ce se transpun, procesele de transpoziţie a ionilor au la bază următoarele consideraţii:

1 Transpoziţiile decurg prin stări de tranziţie ciclice energetic favorizate.

2. Forţa motrice a procesului constă în scindarea unui fragment neutru foarte stabil (de obicei o moleculă).

3. Ionul de transpoziţie rezultat este stabil.

4. Stereochimia ionului permite apropierea centrelor între care are loc transpoziţia.

Pentru lămurirea mecanismului de fragmentare a unei substanţe e necesar să se stabilească cu precizie care sînt centrele între care are loc transpoziţia. Astfel, în cazul migrării unui atom de hidrogen de exemplu, e foarte important să se precizeze poziţia atomului de care hidrogenul a fost legat iniţial. În acest scop s-au întreprins multe studii folosind molecule ai căror atomi de hidrogen, din diferite poziţii convenabil alese, au fost înlocuiţi cu deuteriu. Prin migrarea unui atom de deuteriu se pun în joc două unităţi de masă, astfel încît dacă se cunoaşte poziţia din moleculă ce a fost marcată cu deuteriu se poate stabili originea hidrogenului care se transpune. În urma studierii spectrelor de masă a compuşilor deuteraţi se constată că în cazul unor substanţe migrarea hidrogenului este supusă unei distribuţii mai mult sau mai puţin statistice, avînd loc întîmplător, nespecific între diferitele centre ale ionilor (transpoziţii statistice,

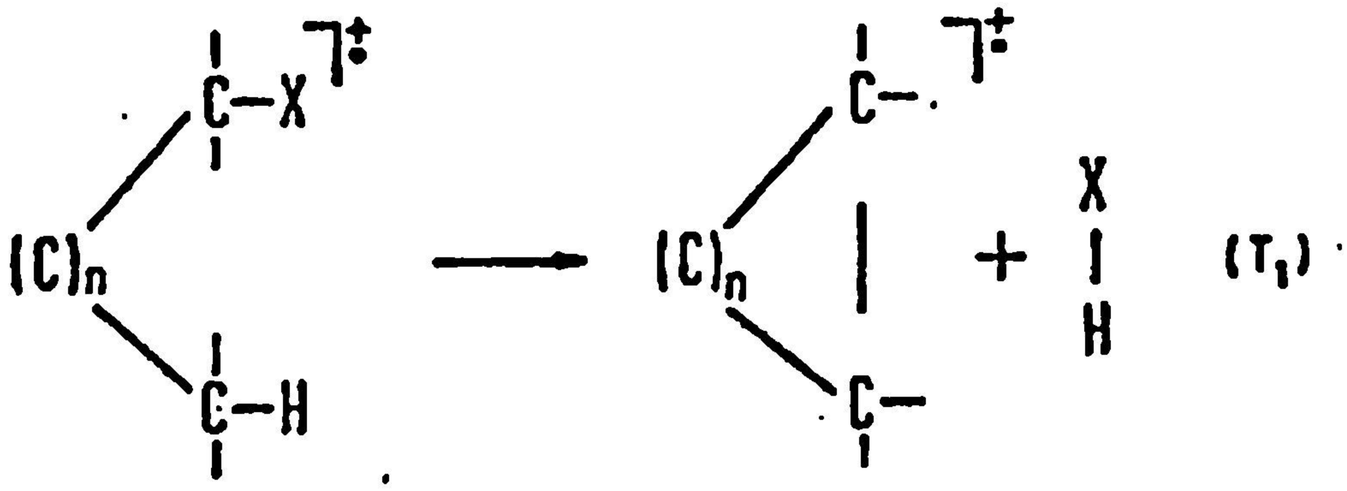
Scanned with OKEN Scanner

nespecifice sau întîmplătoare*). Aşa de exemplu, spectrul de masă al $C_3D_7—CH_3$ prezintă picuri corespunzătoare ionilor de formulă generală $C_3HD_6^+$, $C_3H_2D_5^+$, $C_3H_3D_4^+$, $C_2HD_4^+$ etc. Transpoziţii de acest tip se întîlnesc în cazul hidrocarburilor saturate sau perfluorurate, unde, datorită identităţii tuturor legăturilor din moleculă, energia necesară scindării oricărei legături este aproximativ aceeaşi. Aceste transpoziţii decurg atît de uşor încît adesea ele au loc încă înainte de ionizare sub acţiunea energiei termice în sistemul de introducere a probei. Faptele de mai sus fac ca spectrele de masă ale substanţelor ce suferă transpoziţii statistice să conţină o sumedenie de picuri necaracteristice pentru stabilirea structurii moleculelor respective.

În combinaţiile ce conţin grupări funcţionale sînt adesea favorizate transpoziţiile atomilor de hidrogen din anumite poziţii spre alte centre bine definite (transpoziţii specifice), iar fragmentările decurg în direcţii privilegiate. Aceste reacţii sînt foarte caracteristice şi ele dau un preţios ajutor în interpretarea spectrelor de masă şi stabilirea pe această bază a structurii compuşilor organici.

2.3.4.1. Eliminarea unei molecule neutre X—H.

O serie de clase de substanţe (alcooli, tioli, amine, esteri, halogenderivaţi, unii nitrili) suferă, sub acţiunea impactului electronic, scindarea grupei funcţionale împreună cu un atom de hidrogen din restul moleculei, conform schemei:



S-a arătat anterior că substanţele care au această structură pot să sufere şi fragmentări de tipul S_2 sau S_5. Abundenţa ionilor proveniţi din fragmentări de tip S_2, S_5 sau T_1 este funcţie de natura substituentului X. Dacă X are o afinitate mai mică pentru electroni (X=Br, I, NH_2, SH) predomină fragmentările S_2 şi S_5 iar dacă X=Cl, OH, se elimină de preferinţă HCl, H_2O într-o reacţie de tip T_1.

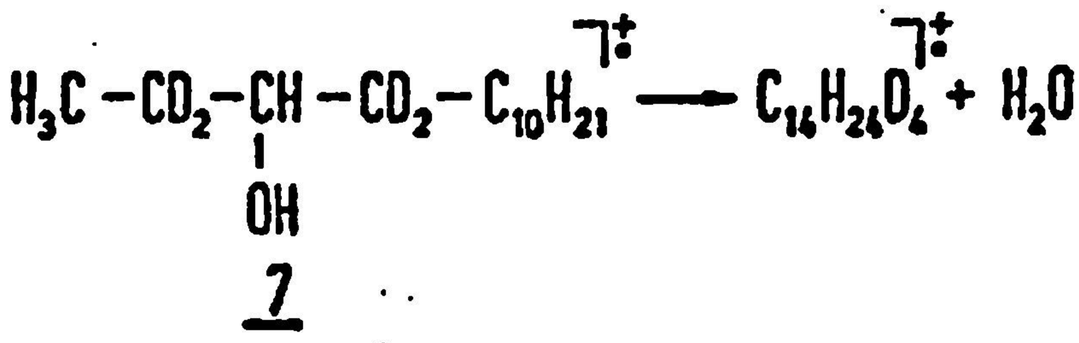
Eliminarea apei din alcooli este exemplul cel mai comun pentru acest tip de fragmentări. În vederea precizării poziţiei atomului de hidrogen

* În limba engleză „random".

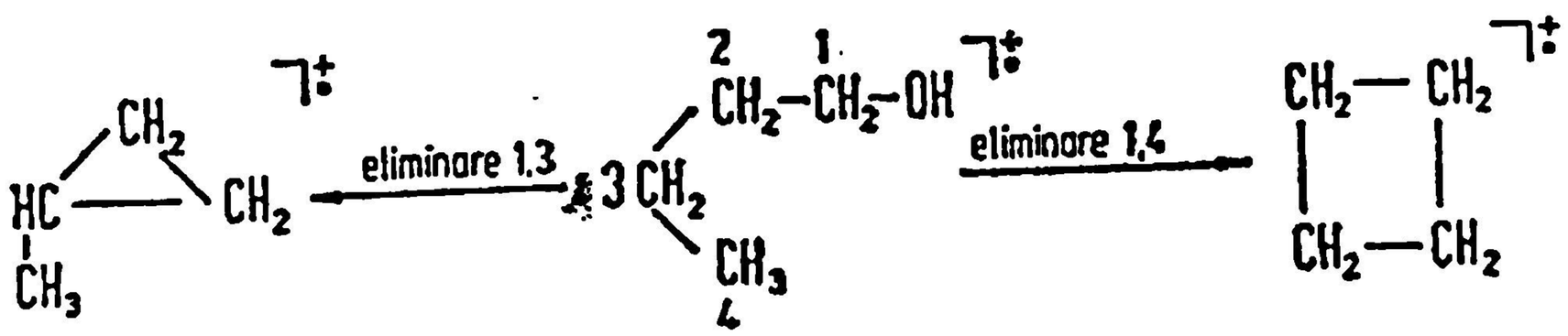
Scanned with OKEN Scanner

care se elimină, s-au studiat o serie de produşi deuteraţi. Astfel, spectrul de masă al 1-1-dideutero-etanolului indică mai degrabă eliminarea de H_2O decît de HOD. Acest fapt sugerează o eliminare 1,2 cu formarea de ioni olefinici:

Spectrele de masă ale alcoolilor superiori deuteraţi indică eliminarea hidrogenului din alte poziţii. Aşa de exemplu în cazul 2,2,4,4-tetradeutero-tetradecan-3-olului (7) s-a constatat eliminarea exclusivă a unei molecule de apă nedeuterate. Acest fapt exclude o eliminare 1,2 şi deci o structură olefinică a ionului format nu este posibilă. El are o structură ciclică.



S-a dovedit că 1-butanolul elimină apa cu formarea ciclurilor de 3 şi 4 atomi, însă acest fapt nu se poate generaliza pentru alcoolii superiori.



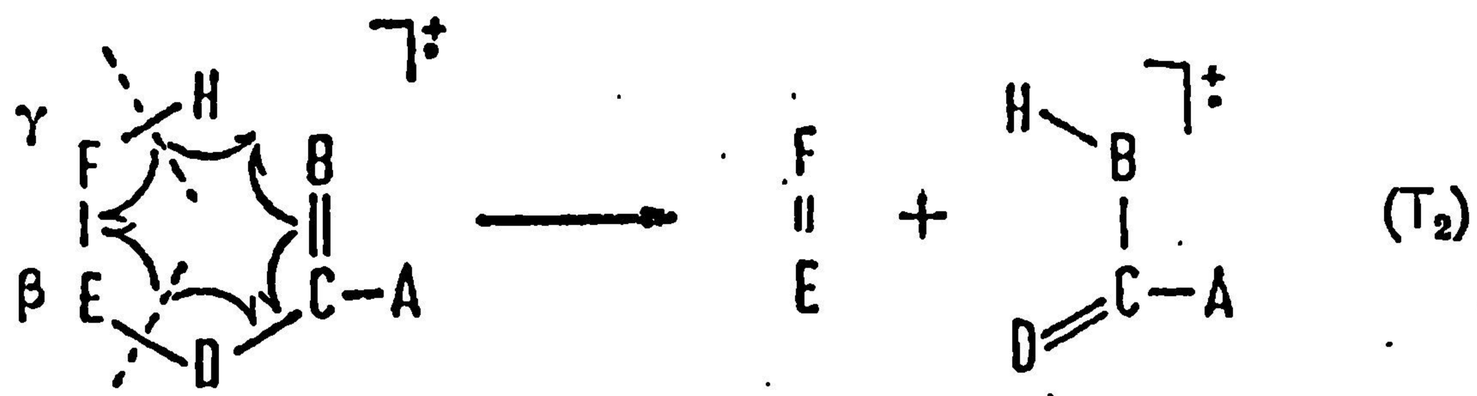
Din aceste date se reţine faptul că eliminarea apei din alcooli nu are loc numai din poziţiile 1,2 şi deci, prezenţa unui pic la $M-18$ nu implică neapărat existenţa unui atom de hidrogen la carbonul din α faţă de gruparea OH.

2.3.4.2. Transpoziţia McLafferty

Studiind spectrele de masă ale diferitelor clase de substanţe ce conţin o dublă legătură, McLafferty pune în evidenţă existenţa migrării unui atom de hidrogen dintr-o parte a unui ion spre dubla legătură. Cu ajutorul analogilor deuteraţi s-a constatat că atomul de hidrogen care migrează este legat întotdeauna de un atom din poziţia γ faţă de dubla legătură (trans-

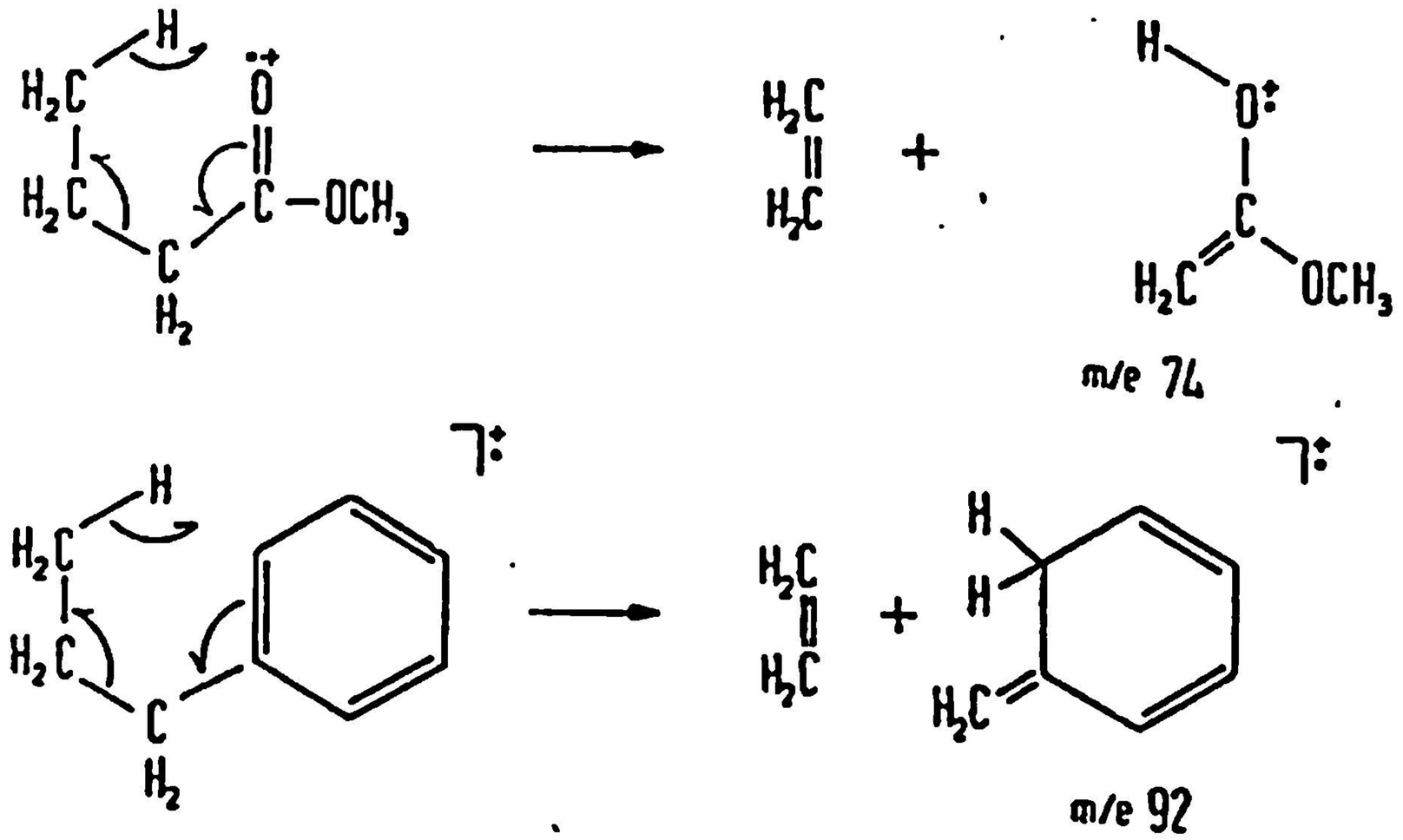
Scanned with OKEN Scanner

poziție specifică). Acest fapt sugerează că mecanismul transpoziției include o stare de tranziție într-un ciclu de 6 atomi și decurge conform schemei generale:



Esențial pentru această transpoziție este prezența unui atom de hidrogen la atomul din poziția γ și existența dublei (sau triplei) legături între atomii *B* și *C*. Natura atomilor *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F* poate fi foarte diferită, cuprinzînd multe clase de substanțe cum ar fi: cetone, aldehide, olefine, acizi, amide, nitrili, esteri, sisteme aromatice, fosfați, sulfiți etc. Se remarcă de asemenea că fragmentarea decurge cu eliminarea unei molecule neutre.

Pentru ilustrarea acestei transpoziții se dau mai jos cîteva exemple:

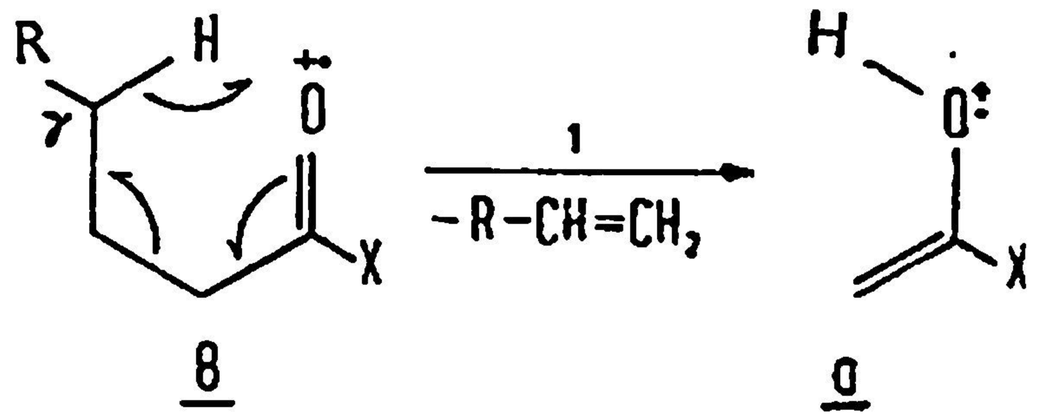


Scanned with OKEN Scanner

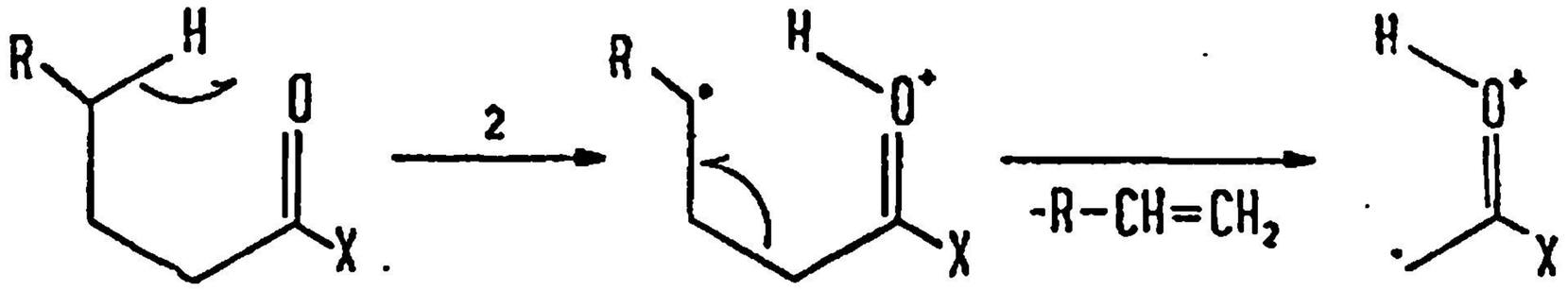
După cum se va vedea dintr-o serie de spectre de masă prezentate mai tîrziu (vezi de exemplu cetone, esteri), picurile corespunzătoare acestor ioni de transpoziţie sînt relativ intense şi dau adesea indicaţii preţioase asupra structurii substanţei.

Dată fiind marea generalitate a transpoziţiei McLafferty, ea a fost studiată sub multiple aspecte. Concluziile mai importante ale acestor studii sînt următoarele:

i) Transpoziţia McLafferty decurge specific, şi anume migrează întotdeauna un atom de hidrogen de la substituentul din poziţia γ. Reacţia poate fi reprezentată (de exemplu în cazul substanţelor ce conţin o grupă C=O, δ) ca un proces ce decurge printr-un transfer ciclic de electroni (procesul 1) sau în trepte (2), fiecare din acestea incluzînd transferul unui atom de hidrogen într-o stare de tranziţie hexaciclică.



8 a



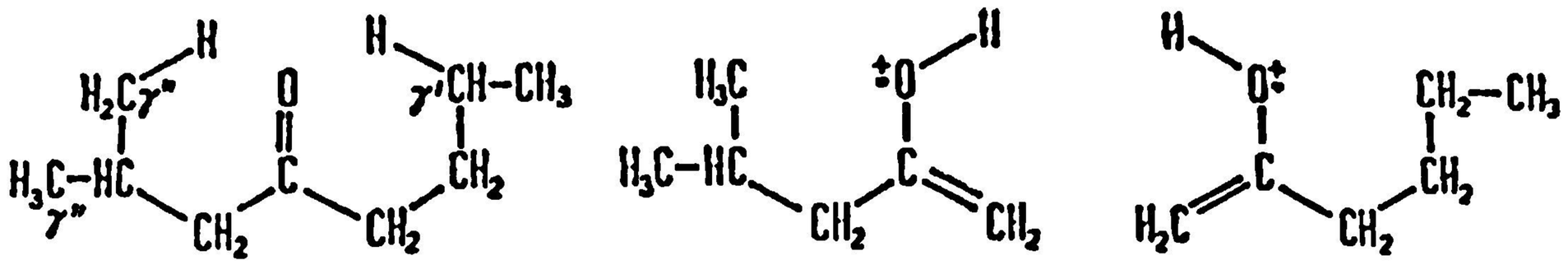
8 a'

Din datele existente pînă în prezent nu se poate preciza dacă migrarea hidrogenului are loc sub forma unui radical, a unui proton sau a unui ion de hidrură, deşi se pare că prima alternativă e mai plauzibilă.

ii) Abundenţa ionilor de transpoziţie *a* este cea mai mare cînd atomul de hidrogen din γ este terţiar şi cea mai mică cînd este primar. Ca urmare, dacă o moleculă conţine atomi de hidrogen primari şi secundari în poziţii convenabile transpoziţiei, migrează de preferinţă hidrogenul secundar. Astfel, în spectrul *n*-butil-izobutil-cetonei (*9*) în care transpoziţia McLafferty poate avea loc din ambele catene, abundenţa ionului *b*, obţinut prin

Scanned with OKEN Scanner

transferul hidrogenului secundar (γ′) este de 10 ori mai mare ca a ionului *b′* format prin transferul hidrogenului primar (γ″).

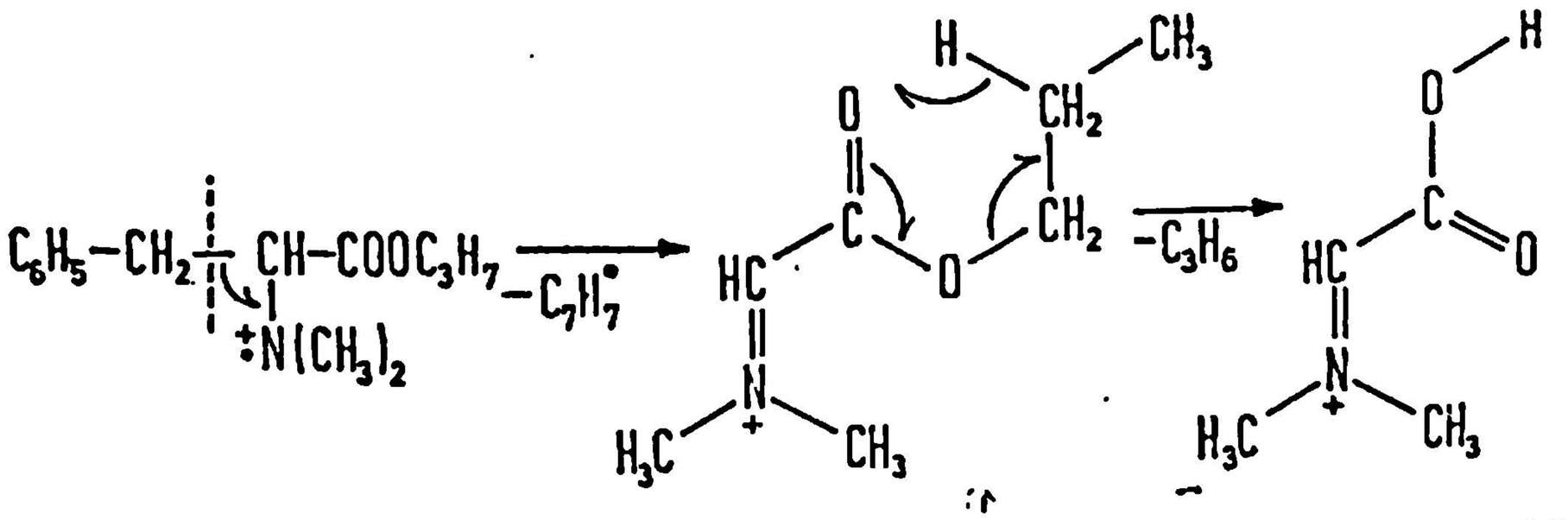


9 b, m/e 100 b', m/e 100

Aceste date sînt obţinute din spectrele de masă ale analogilor deuteraţi în poziţiile γ′ şi γ″.

iii) Dacă la transpoziţia McLafferty concurează un atom de hidrogen şi un atom de deuteriu, are loc un „efect izotopic" în defavoarea deuteriului. Efectul izotopic se defineşte ca fiind numărul de atomi de deuteriu împărţit la numărul de atomi de hidrogen transferaţi, pentru cazul în care numere egale de atomi de hidrogen şi de deuteriu sînt capabili de transfer. Mărimea efectului izotopic variază de la o substanţă la alta, însă, în cazul acestei transpoziţii, se menţine în jurul valorii de 0,9. Este ceea ce se cheamă o „discriminare" a deuteriului faţă de hidrogen.

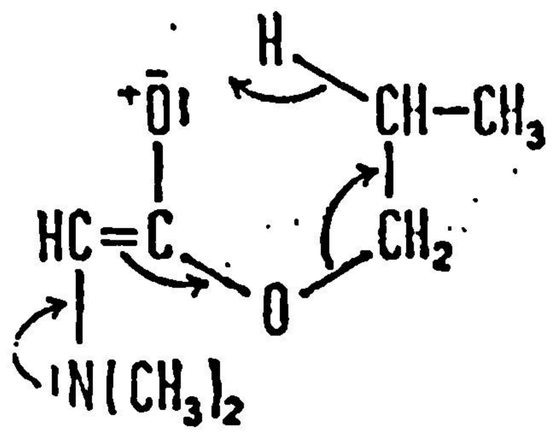
iv). În toate cazurile amintite pînă aci, transpoziţia McLafferty a fost formulată ca o reacţie ce decurge într-un ion cu număr impar de electroni (radical cation). S-a observat însă că ea are loc şi în cazul unor ioni cu număr de electroni par, cum ar fi de exemplu ionii obţinuţi în urma unei fragmentări simple de tip S_5. Acest aspect e ilustrat de spectrul de masă al esterului propilic al N, N′-dimetilfenilalaninei (*10*), în care ionul de imoniu *c* obţinut în urma unei scindări α de tip S_5, suferă o eliminare de propenă dînd ionul *d*.



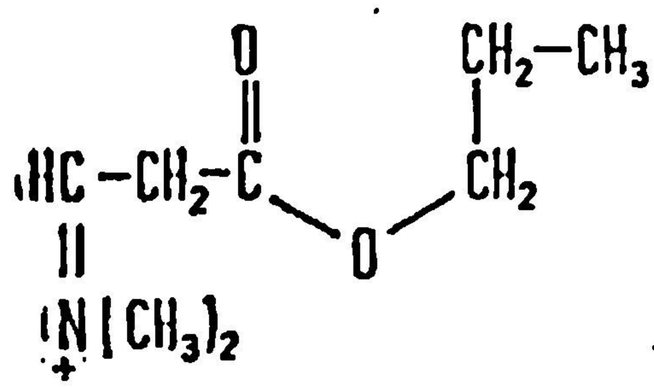
10 c, m/e 144 (65%) d, m/e 102 (60%)

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca reacţia *c*→*d* să aibă loc e necesar ca ionul *c* să poată fi scris într-o formă de rezonanţă cu deficit de electroni la atomul de oxigen, ca de exemplu în *c'*.



c'

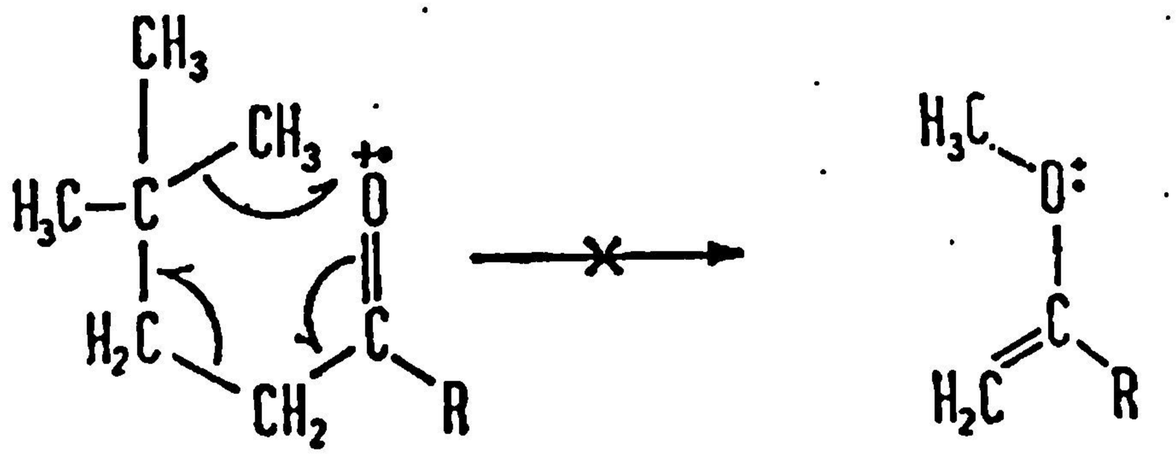


e

Acest fapt e confirmat de absenţa transpoziţiei McLafferty în ionul *e* a cărui structură nu permite scrierea unei forme de rezonanţă cu sarcina pozitivă la oxigen.

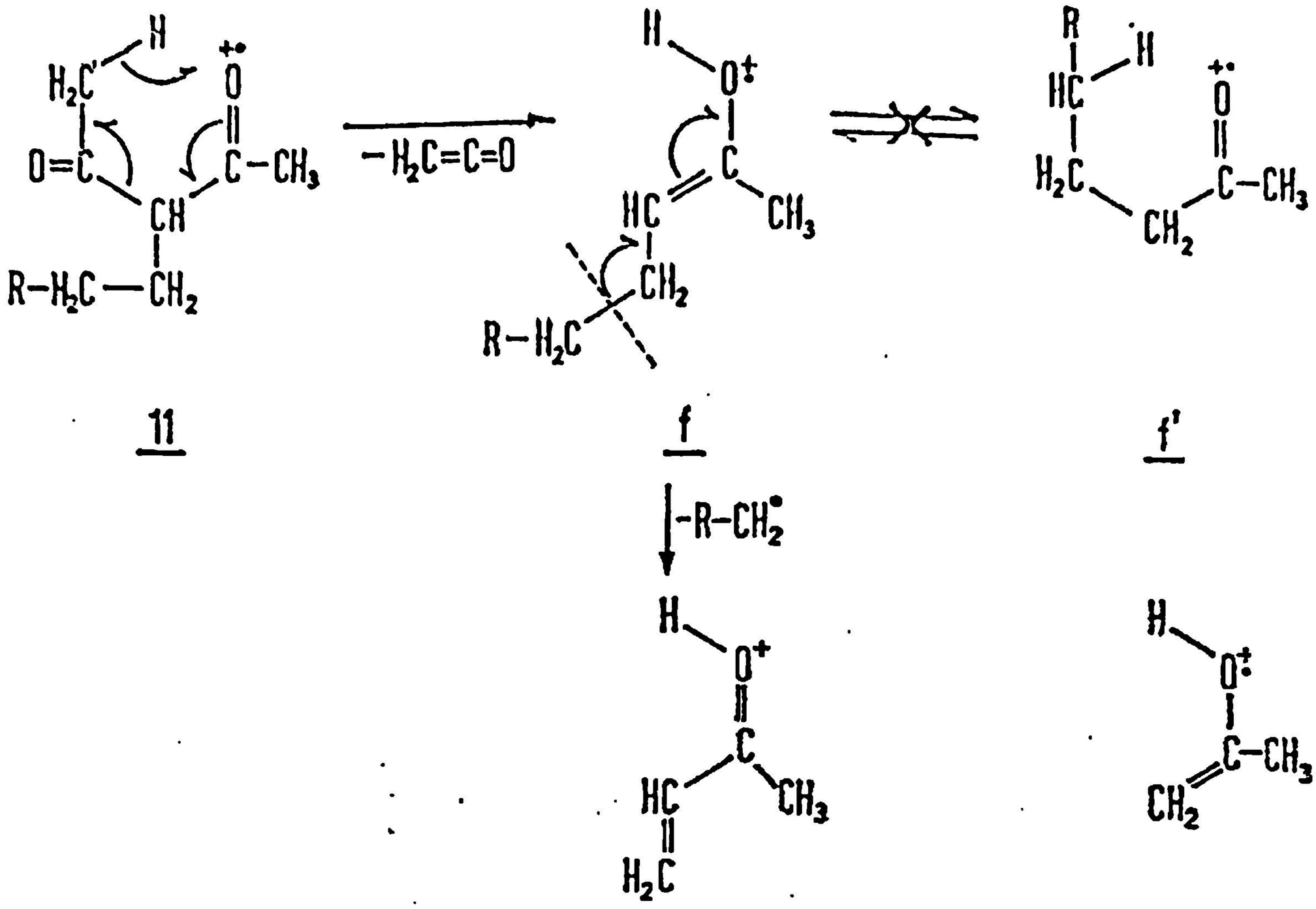
v) În sistemele rigide (de exemplu cetosteroide), pentru ca transpoziţia să aibă loc, e necesar ca distanţa dintre atomul de hidrogen ce migrează şi atomul receptor să fie mai mică de 1,8 Å.

vi) Dacă atomii de hidrogen din poziţia γ sînt înlocuiţi cu grupe metil, acestea din urmă nu suferă transpoziţia McLafferty.



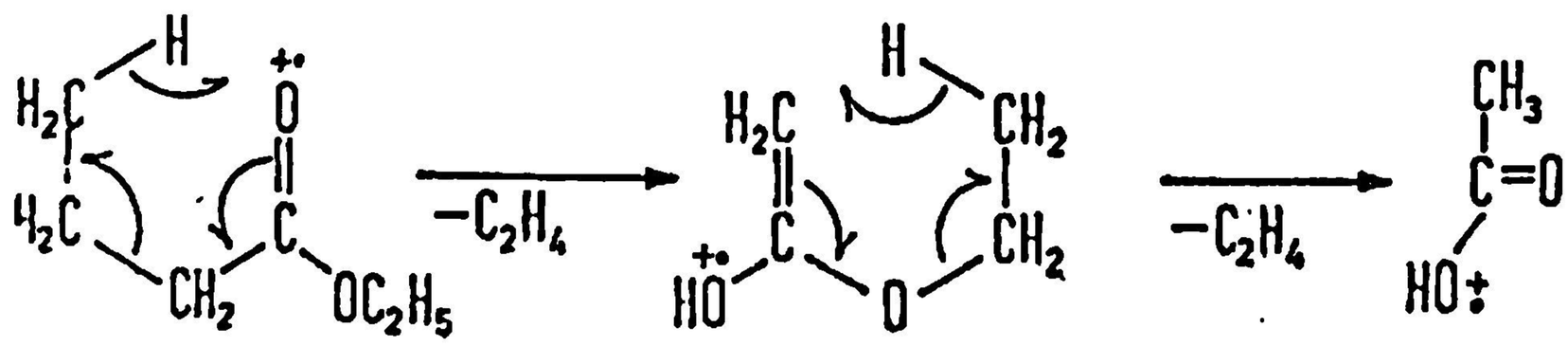
vii) Ionul sub formă enolică *a* format în transpoziţia McLafferty se fragmentează ca atare, fără ca în prealabil să sufere o trecere în forma cetotautomeră. Aşa de exemplu, C-alchil-derivaţii acetil-acetonei *11* elimină cetenă cu formarea ionului de transpoziţie *f*. Acesta din urmă suferă o scindare alilică (tip S_3) cu formarea ionului *g*. Dacă ar avea loc tautomeria $f \rightleftharpoons f'$, ionul *f'* ar suferi o transpoziţie McLafferty cu formarea ionului *h*, fapt infirmat de spectrul de masă al produsului *11*.

Scanned with OKEN Scanner



11 f f' g, m/e 71 h, m/e 58

viii) Dacă structura unui ion format într-o transpoziţie McLafferty este adecvată unei noi transpoziţii, repetarea procesului are loc cu uşurinţă, ca de exemplu în cazul butiratului de etil (*12*).



12

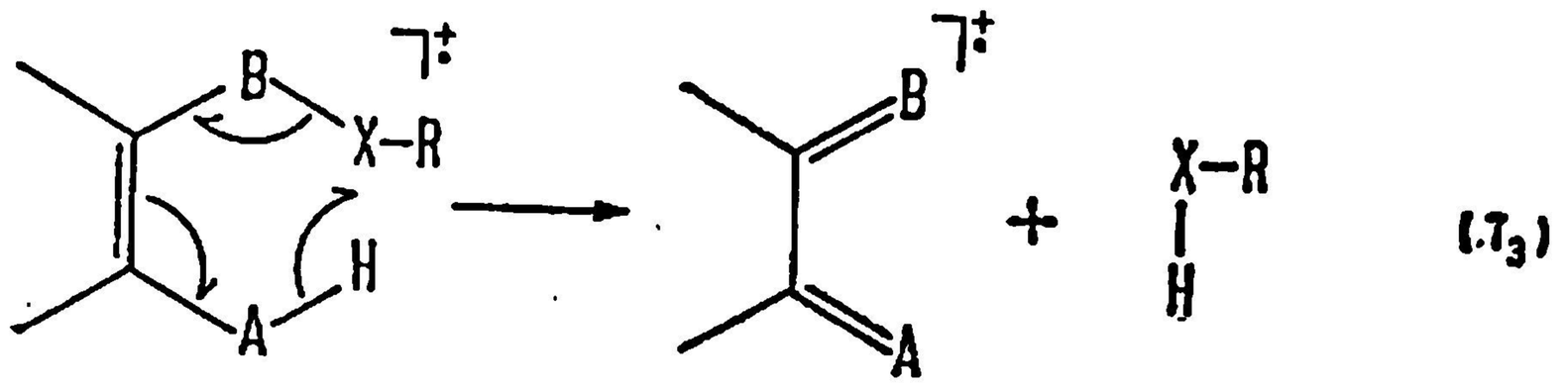
ix) Se cunosc anumite cazuri izolate (de ex. alchil-fenil-eteri) unde transpoziţia McLafferty are loc parţial nespecific. Se poate generaliza faptul că nespecificitatea acestei transpoziţii este mai frecventă în cazul ionilor cu număr par de electroni decît în cazul celor cu număr impar de electroni.

Scanned with OKEN Scanner

x) Dacă atomul de hidrogen din poziţia γ este legat de un carbon implicat într-o dublă legătură, transpoziţia McLafferty nu are loc.

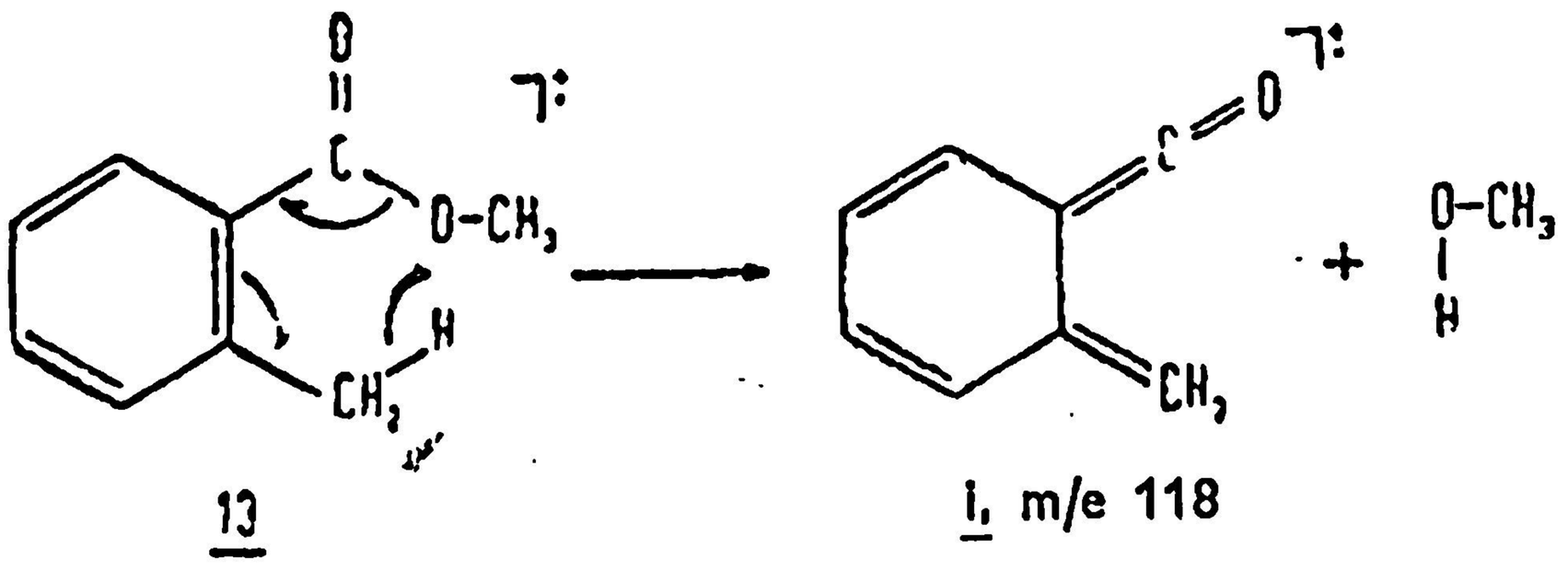
2.3.4.3. Retro-adiţii -1,4

Dacă o substanţă conţine două grupări funcţionale învecinate (de exemplu în poziţia orto în derivaţii aromatici sau în cis în olefine) are loc eliminarea unei molecule neutre formate dintr-un atom de hidrogen al uneia dintre grupări şi dintr-un atom (sau grup de atomi) al celeilalte funcţiuni, conform schemei:



(I.7₃)

Ca şi în cazul transpoziţiei McLafferty, mecanismul implică o stare de tranziţie într-un ciclu de 6 atomi; din punct de vedere formal este o retro-adiţie-1,4. Atomii *A*, *B* şi *X* pot fi C, O, N, S. De asemenea, natura lui *R* poate fi foarte diferită astfel încît molecula neutră *RXH* ce se elimină este apă, alcool, tiol, amoniac, amină, acid etc. De exemplu, esterul metilic al acidului o-metil-benzoic (*13*), elimină alcool metilic cu formarea ionului *i*, *m/e* 118 (fig. 2—15 *a*); în cazul izomerului para (fig. 2—15 *b*) abundenţa acestui ion este mult mai mică.



13 i, m/e 118

Fenomenul este denumit adesea „efect orto" în spectrometria de masă.

Scanned with OKEN Scanner

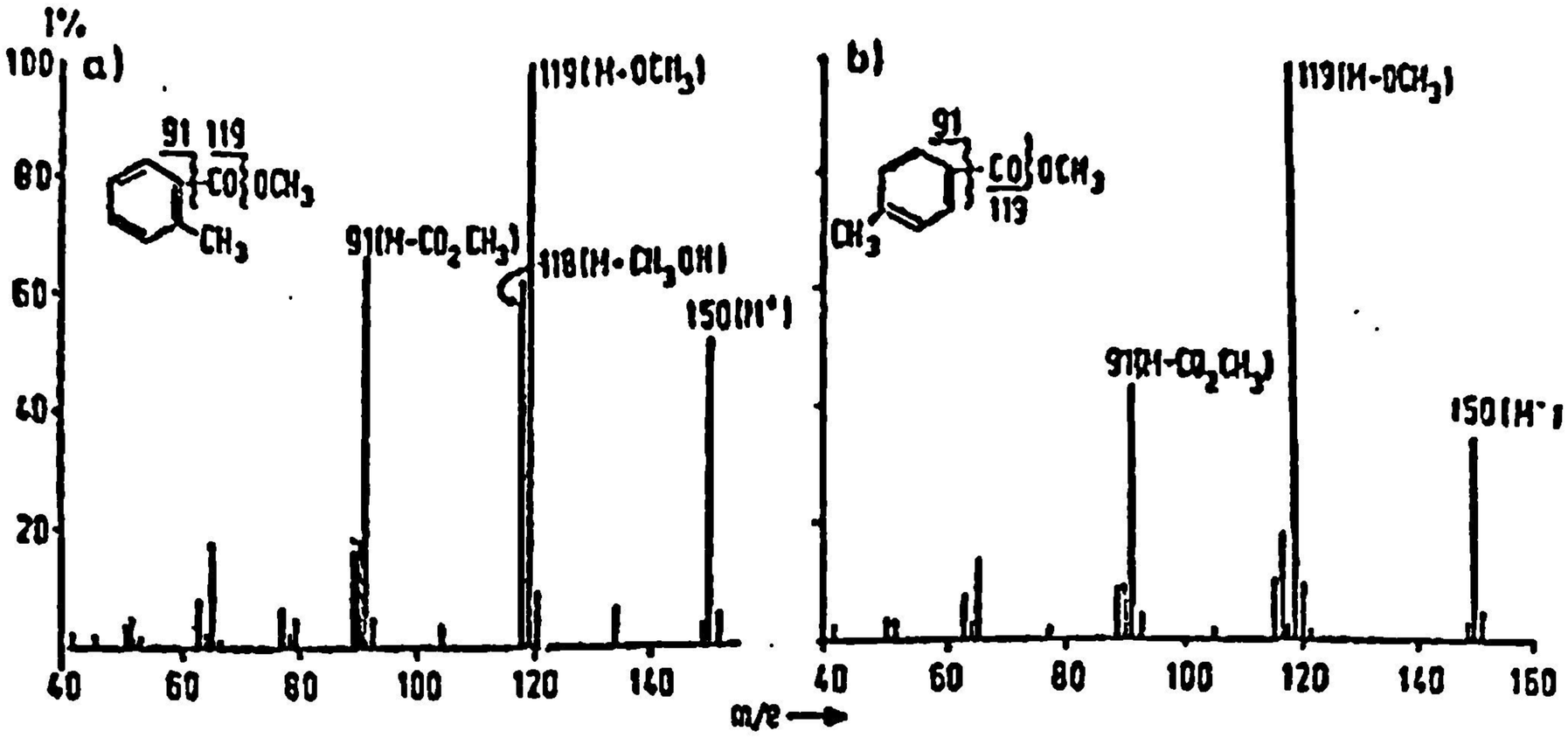
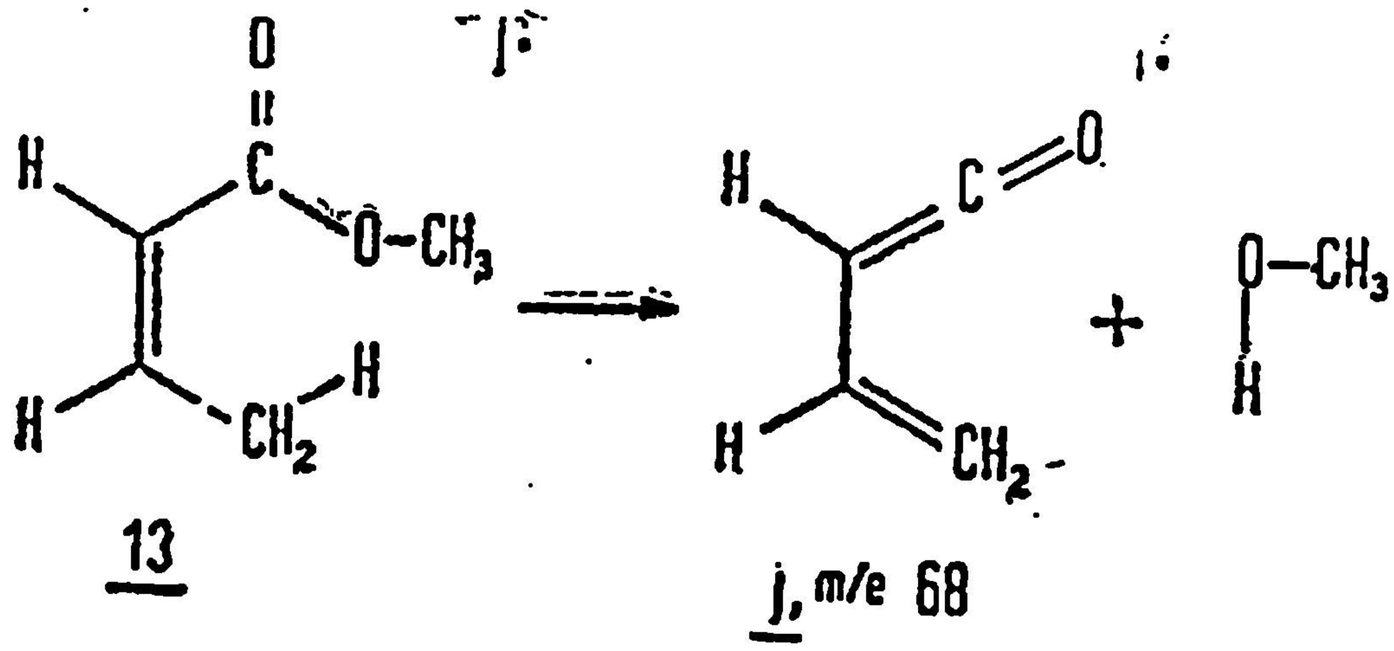


Fig. 2—15. a) Spectrul de masă al esterului metilic al acidului o-metil-benzoic; b) idem, izomerul para.

În mod asemănător, eliminarea metanolului din esterul metilic al acidului cis-crotonic (*14*) cu formarea ionului *j*, e mai pronunţată decît în izomerul trans.



j, m/e 68.

(4,5% din Σ în cis)

(0,96% din Σ în trans)

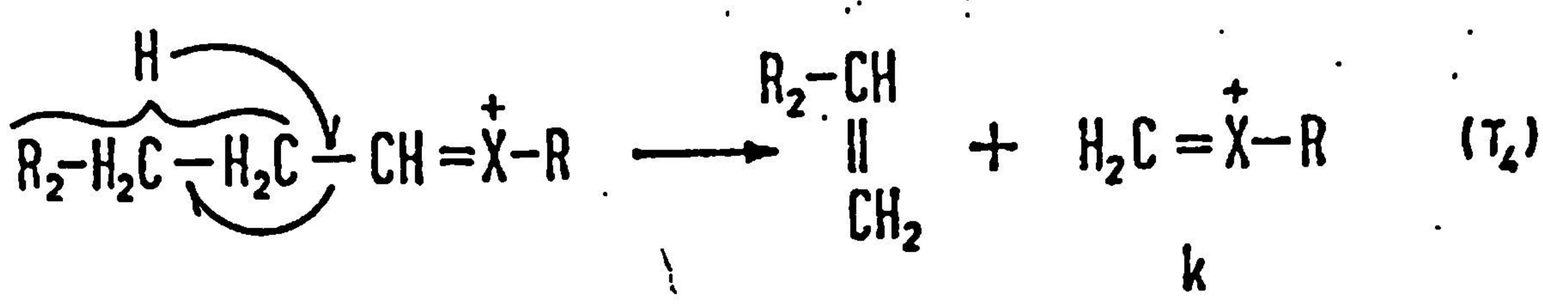
Abundenţa mai scăzută a ionilor *j* în cazul izomerului trans se datoreşte faptului că acesta din urmă trebuie convertit în izomerul cis în vederea transpoziţiei, proces ce necesită o anumită cantitate de energie.

Existenţa acestor diferenţe între spectrele de masă ale izomerilor dă posibilitatea identificării lor pe această cale.

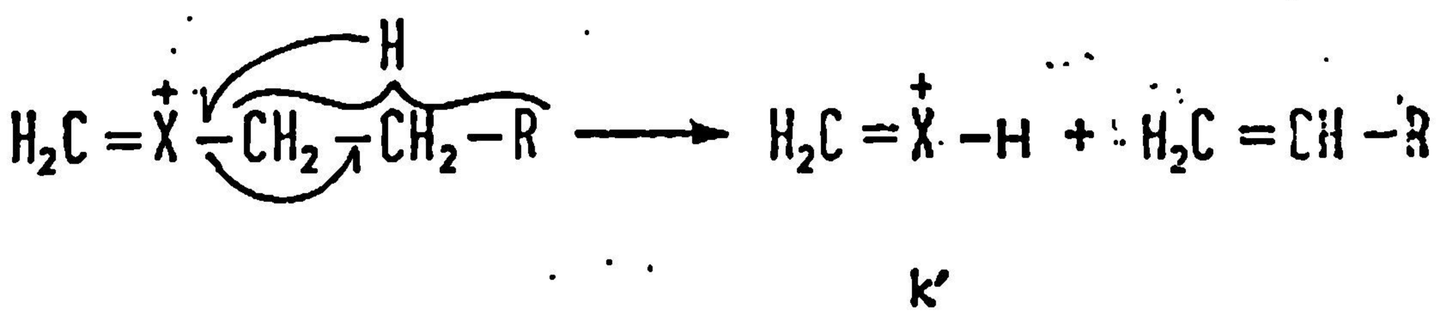
Scanned with OKEN Scanner

2.3.4.4. Transpoziţia hidrogenului în ionii de fragmentare „oniu" de tip S_5

Dacă resturile R şi R_1 ale ionilor „oniu" $R_1—CH=\overset{+}{X}—R$ formaţi în fragmentările de tip S_5 sînt radicali alchil ce conţin cel puţin 2 atomi de carbon, aceşti ioni suferă fragmentări secundare constînd în eliminarea de olefină în urma migrării unui atom de hidrogen.



În cazul în care R=H (alcooli sau tioli secundari, amine primare în care grupa amino e legată de un atom de carbon secundar sau terţiar) ionul k este stabil şi nu se fragmentează în continuare. Dacă R este un rest alchil mai mare decît metilul (cazul unor eteri, amine secundare şi terţiare) ionul k suferă la rîndul lui un proces analog celui de tip T_4 formînd ionul k', care nu e altceva decît un caz particular al ionului k (R=H).

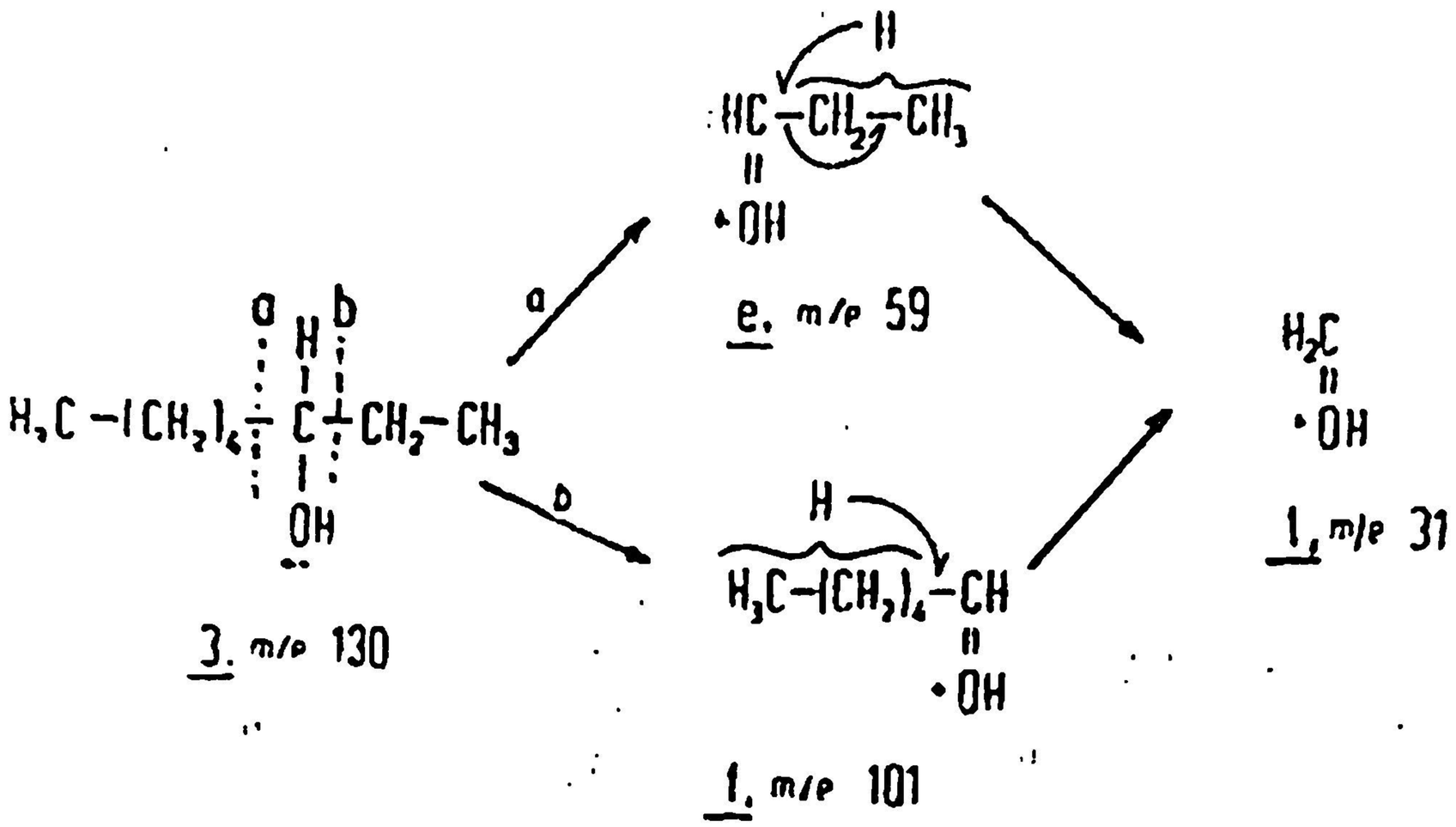


Singura diferenţă dintre cei doi ioni k (R=H) şi k' constă în aceea că pe cînd primul se formează prin migrarea unui atom de hidrogen la un atom de carbon, cel de al doilea ia naştere prin transferul unui hidrogen spre heteroatom. Se desprinde de aci concluzia, că pentru acelaşi X, indiferent dacă R este hidrogen sau alchil, ionul final care se formează are masa lui k' adică $15 + X$. În cazul particular $X = O$ (alcooli secundari, terţiari şi eteri) se formează în ambele cazuri acelaşi ion l, m/e 31.

Pentru ilustrare se dau două exemple. După cum s-a arătat anterior (§ 2.3.3.5) *n*-octan-3-olul (*3*) suferă o scindare α de tip S_5 cu formarea ioni-

Scanned with OKEN Scanner

lor *e* şi *f*. Aceşti ioni se fragmentează ulterior după o reacţie de tip T_4 generînd ionul *l*. În mod asemănător, etil-*n*-hexil-eterul (*15*) suferă printre alte



reacţii o scindare α (tip S_i) cu formarea ionului *m* care apoi se fragmentează după o reacţie de tip T_4 formînd ionul *l*,*m*/*e* 31 (fig. 2—16).

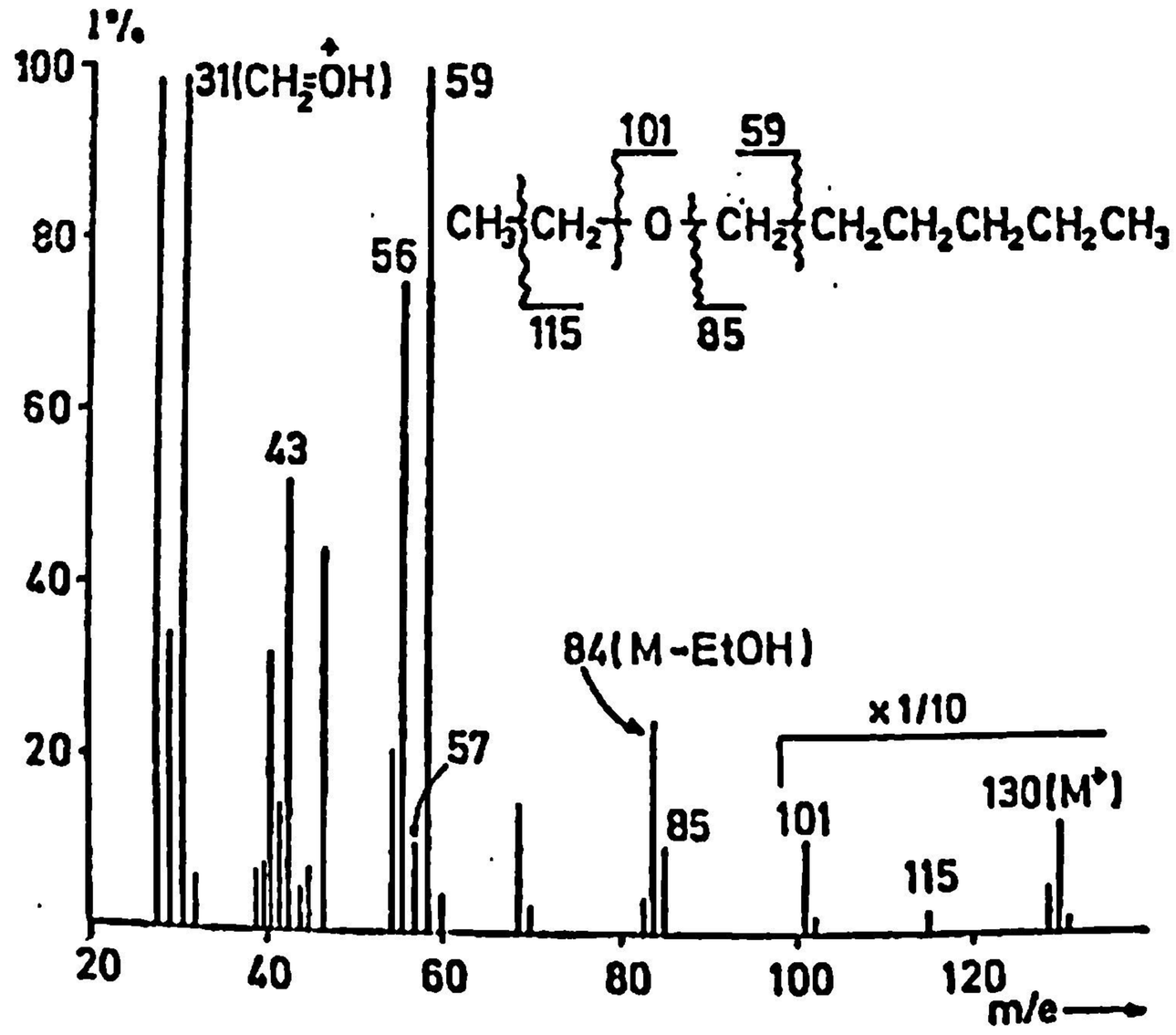
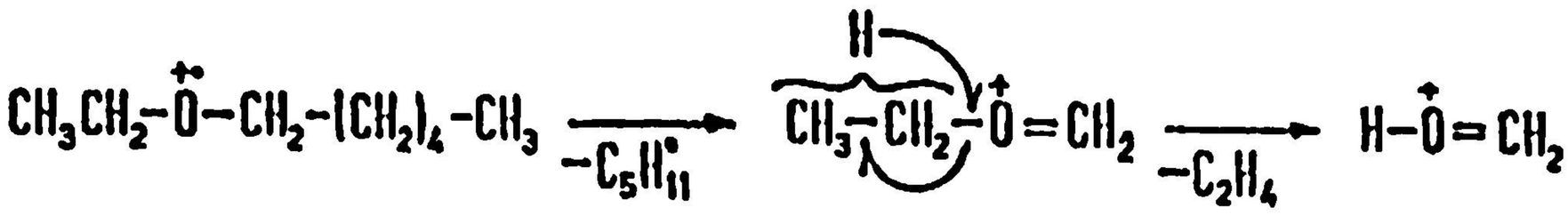


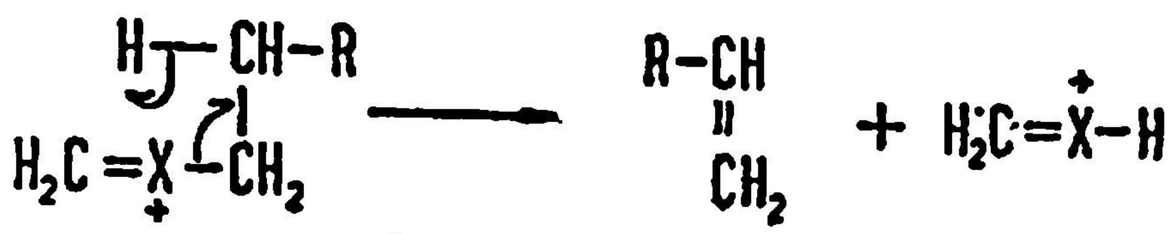
Fig. 2—16. Spectrul de masă al etil-*n*-hexil-eterului.



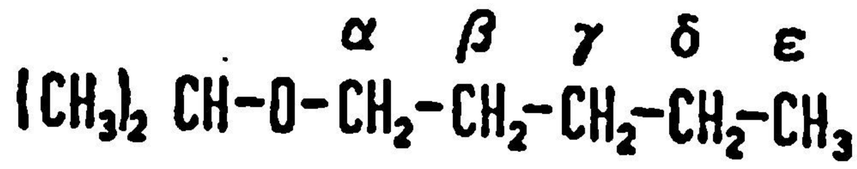
15, m/e 130 m, m/e 59 l, m/e 31

Iată cum, substanţe din diferite clase generează acelaşi ion, fapt ce face necesară multă prudenţă în stabilirea structurii unui compus numai pe seama spectrului de masă.

La început s-a acceptat că migrarea hidrogenului în fragmentările de tip T_4 ar decurge printr-o stare de tranziţie ciclică incluzînd 4 atomi:



Studiind spectrele de masă ale unei serii de produşi deuteraţi cu catene mai lungi s-a constatat că migrarea hidrogenului este nespecifică. Astfel în cazul *i*-propil-*n*-pentil-eterului (*16*) originea protonului care migrează



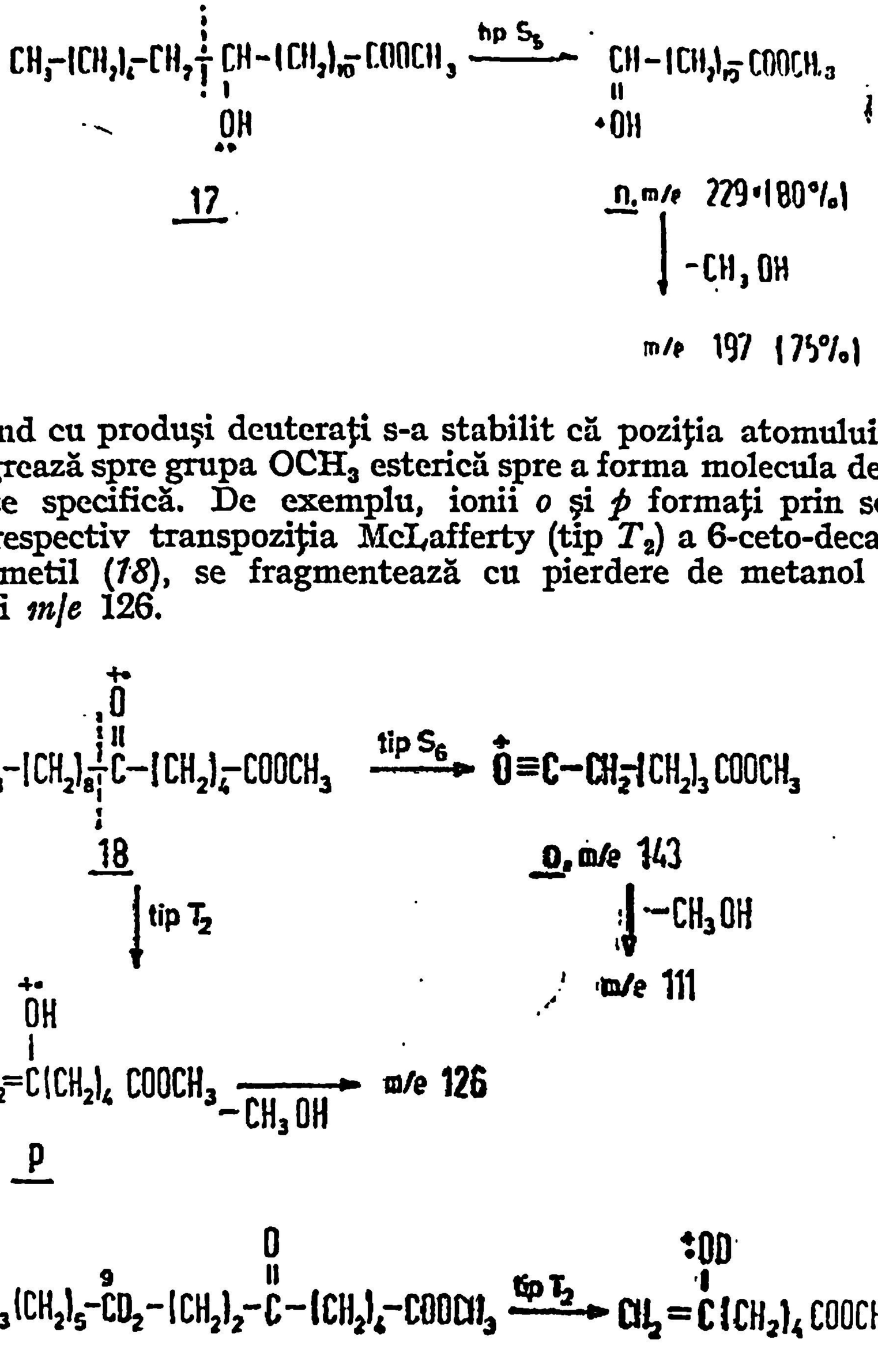
16

din poziţiile α—ε e indicată respectiv de următoarele valori procentuale: 10, 26, 25, 29, 1—10.

2.3.4.5. Transpoziţii ion-dipol

Studiul spectrelor de masă ale esterilor metilici ai hidroxi- şi ceto-acizilor cu catenă lungă, a pus în evidenţă, ca foarte caracteristică, eliminarea unei molecule de metanol, din ionii de scindare α de tip S_5 sau S_6. Aşa de exemplu, ionul *n* obţinut prin scindarea de tip S_5 a 12-hidroxistearatului de metil (*17*), elimină metanol cu formarea ionului *m/e* 197.

Scanned with OKEN Scanner



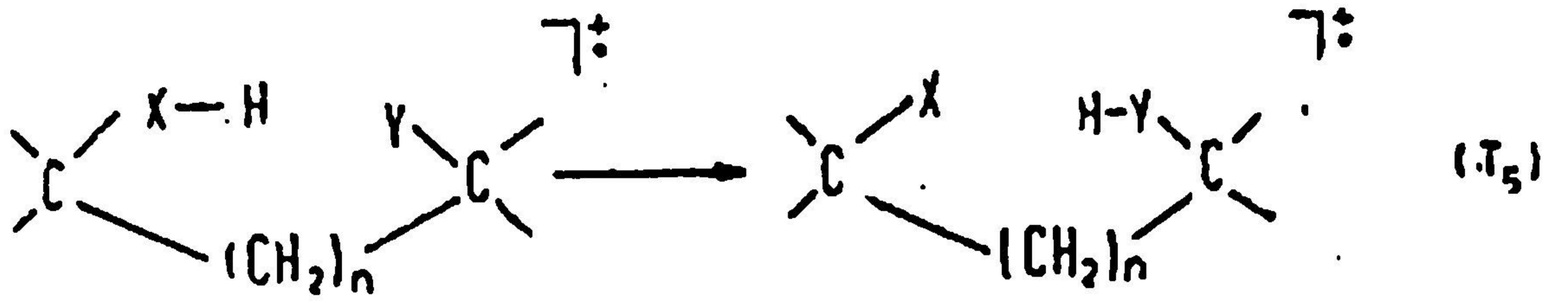
Lucrînd cu produşi deuteraţi s-a stabilit că poziţia atomului de hidrogen ce migrează spre grupa OCH_3 esterică spre a forma molecula de metanol, este foarte specifică. De exemplu, ionii *o* şi *p* formaţi prin scindare α de tip S_6 respectiv transpoziţia McLafferty (tip T_2) a 6-ceto-decapentanoatului de metil (*18*), se fragmentează cu pierdere de metanol dînd ionii *m/e* 111 şi *m/e* 126.

Spectrele de masă ale analogilor deuteraţi ai substanţei *18* atestă că aproximativ 50% din metanolul eliminat din *o*, include transferul unui atom de hidrogen din poziţia 5, adică a hidrogenului din poziţia α faţă de gru-

Scanned with OKEN Scanner

parea carbonilică. Eliminarea de metanol din ionul *p* implică migrarea hidrogenului în prealabil transpus la grupa carbonil, aşa după cum indică spectrul produsului dideuterat *19*, în care pierderea de CH_3OD din ionul *q* este de 80%

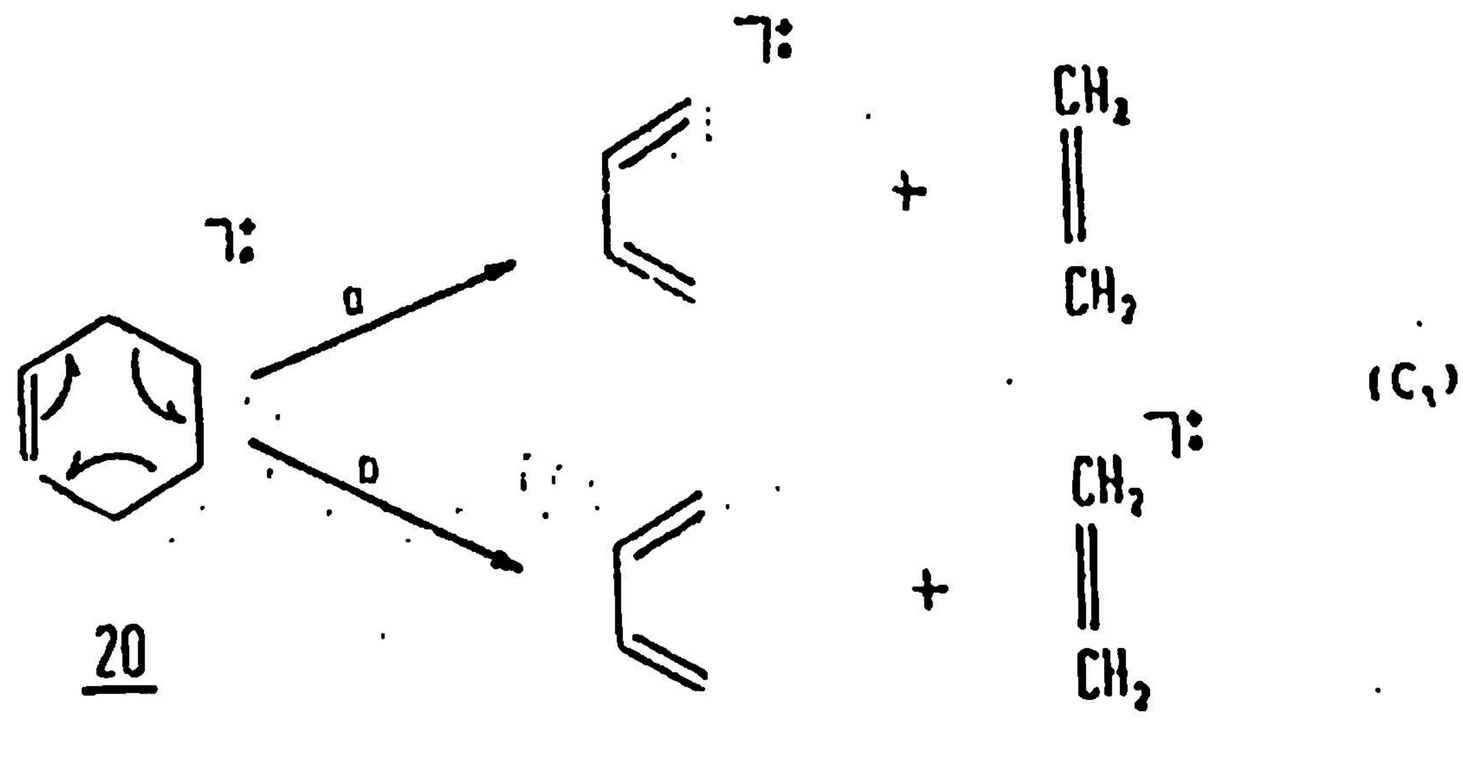
Din exemplele menţionate se observă, în primul rînd, că transpoziţia are loc independent de numărul grupărilor metilen dintre grupa OCH_3 şi atomul de hidrogen, iar în al doilea rînd faptul că atomul de hidrogen transpus este activat fie prin vecinătatea unei grupe carbonil, fie prin situarea sa la centrul de localizare a sarcinii. Acest tip de migrări specifice ale hidrogenului de la un centru ionic (sau radical-ionic) spre grupări dipolare sînt numite transpoziţii ion-dipol.



2.3.5. Fragmentări complexe (Tip *C*)

2.3.5.1. Fragmentare „retro-Diels-Alder"

În paragraful 2.3.3.3. s-a arătat că o legătură dublă existentă într-un lanţ deschis poate să migreze în diferite poziţii, fragmentarea avînd loc nespecific. O legătură dublă dintr-un sistem ciclic nu mai poate migra, ci ea induce o fragmentare caracteristică, care este echivalentul în spectrometria de masă a reacţiei „retro-Diels-Alder".



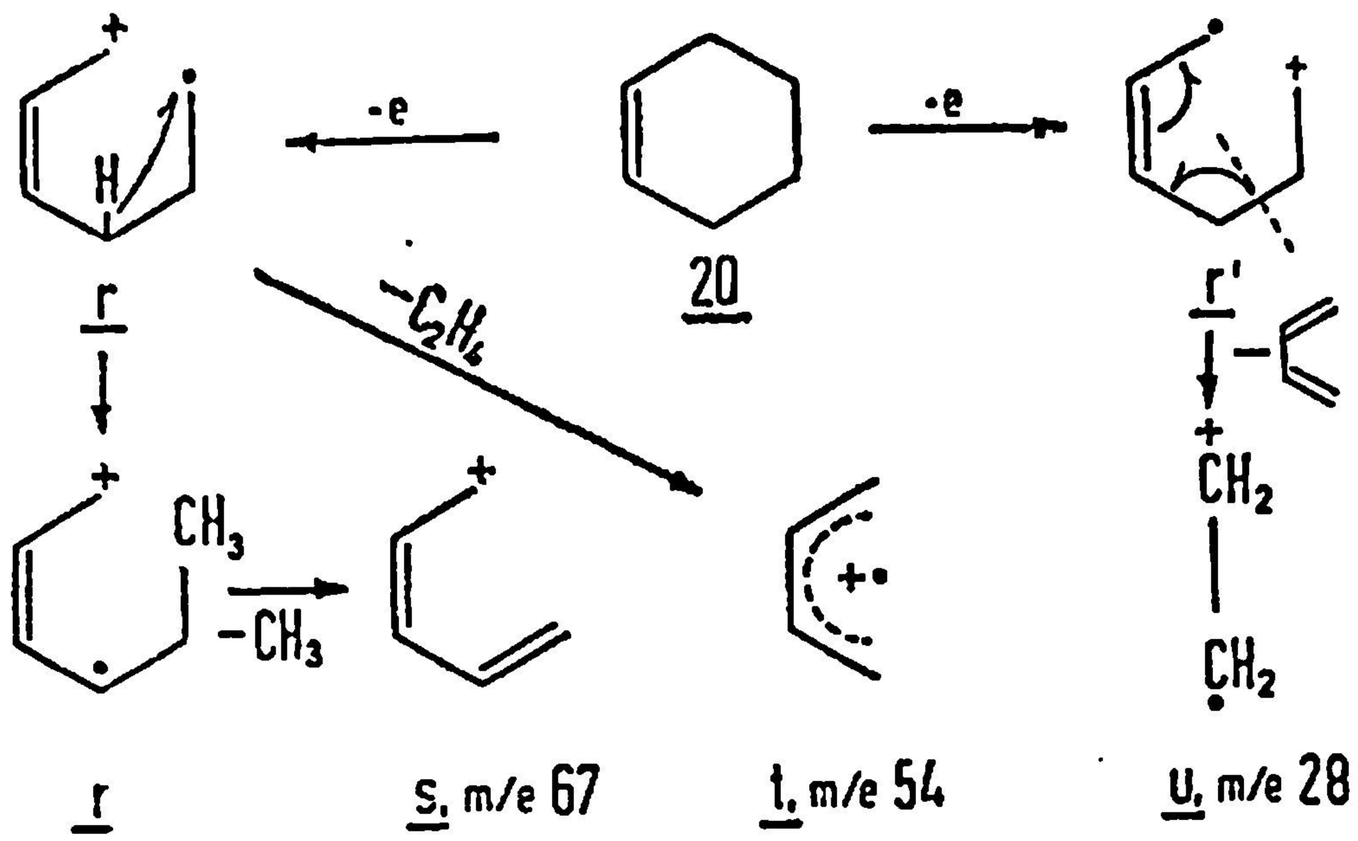
În funcţie de natura substituenţilor sarcina pozitivă poate rămîne la componenta dienică (procesul *a*) sau la componenta filodienică (procesul *b*).

Existenţa unei duble legături într-un ciclu e o condiţie necesară dar nu întotdeauna suficientă pentru ca fragmentarea de tipul C_1 să aibă loc

Scanned with OKEN Scanner

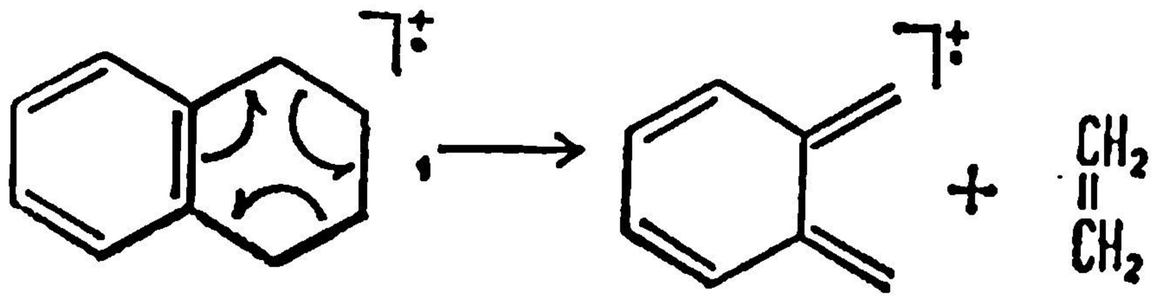
cu preponderenţă. Existenţa în moleculă a unor legături foarte slabe face ca alte tipuri de fragmentări să fie energetic favorizate şi deci predominante.

Consideraţiile de mai sus pot fi bine ilustrate pe cel mai simplu reprezentant care se supune acestei fragmentări, ciclohexenul (*20*). Spectrul de masă al acestuia (fig. 2—17) prezintă două picuri mai importante la



m/e 67 şi 54. Se poate considera că în urma ionizării produsului *20*, o scindare alilică (tip S_3) duce la formarea ionilor *r* şi *r'*. Eliminarea unui radical metil din *r*(*r* → *r''* → *s* proces favorizat de transformarea radicalului primar *r* în unul secundar *r''*) duce la formarea ionului *s*, *m/e* 67, în timp ce eliminarea de etenă conform unei fragmentări de tip C_1 duce la obţinerea butadienei ionizate *t*, *m/e* 54. O fragmentare de tip C_1 a ionului *r'* duce la formarea ionului *u*, *m/e* 28.

Dubla legătură necesară pentru ca fragmentarea de tip C_1 să aibă loc poate fi şi o legătură a unui sistem aromatic, ca de exemplu:



Fragmentarea retro-Diels-Alder are o importanţă foarte mare în raţionalizarea spectrelor de masă ale terpenelor şi sterinelor nesaturate, alcaloizilor.

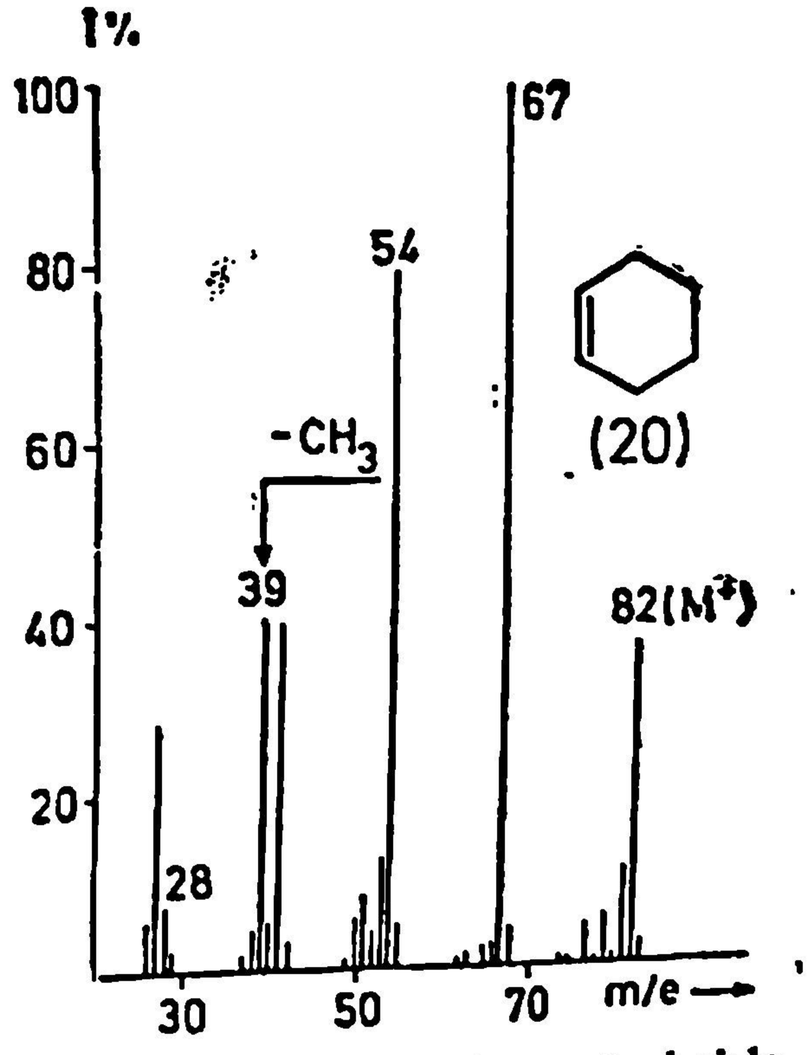
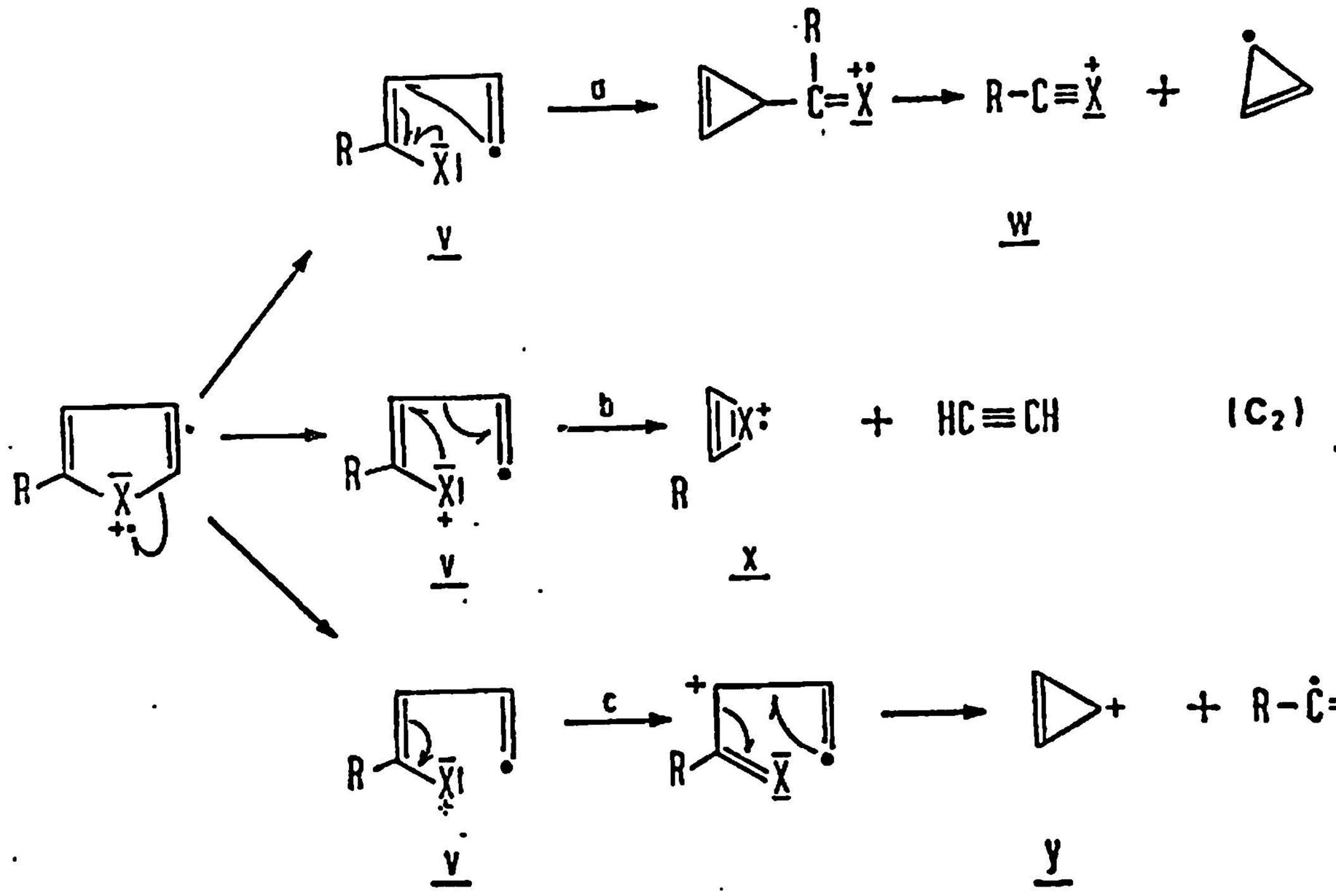


Fig. 2—17. Spectrul de masă al ciclohexenului.

Scanned with OKEN Scanner

2.3.5.2. Fragmentări ale heterociclurilor aromatice cu inele de cinci atomi, monoheteroatomice

Alături de scindarea β față de ciclu (tip S_4), heterociclurile aromatice cu 5 atomi, monoheteroatomice, pot suferi ruperea legăturii dintre heteroatom și unul din atomii de carbon adiacenți dînd ionii *v*. În funcție de natura lui *X* și *R*, motive de ordin energetic fac ca fragmentările ionilor *v* să decurgă după una din căile *a*, *b* sau *c*, implicînd deplasările de electroni redate în cele 3 formule serie pentru ionul *v*.



Este greu să se aprecieze apriori care din cele trei căi de fragmentare va fi urmată de reacție, deoarece sînt motive energetice care le avantajează pe fiecare. Astfel, forța motrice a procesului *a* este formarea ionului stabil de tip oniu, *w*. Eliminarea unei molecule neutre de acetilenă face ca procesul *b* să fie favorizat din punct de vedere energetic și ca atare ionul *x* să aibă o probabilitate de formare ridicată. Ionul *y* format în procesul *c* este deosebit de stabil ca urmare a stabilizării sarcinii de către perechea de electroni π. Dealtfel ionul *y* (ciclopropeniu) este, conform regulii lui Hückel („sistemele ciclice care conțin $4n + 2$ electroni π sînt aromatice"), cel mai simplu ion aromatic ($n = 0$) și ca atare stabilitatea sa e asemănătoare ionului de tropiliu, reprezentantul imediat superior ($n = 1$). Așa se face că în spectrele de masă ale acestei clase de combinații heterociclice

Scanned with OKEN Scanner

se întîlnesc adesea toate cele 3 feluri de ioni *w*, *x* şi *y*. Ca o ilustrare se dă spectrul de masă al pirolului (fig. 2—18) în care picurile dominante, *m/e* 28, 41 şi 39 corespund ionilor de fragmentare *w*, *x* şi respectiv *y* pentru *R*=H şi *X*=NH. Pentru mai multe exemple vezi paragraful despre spectrele de masă ale combinaţiilor heterociclice.

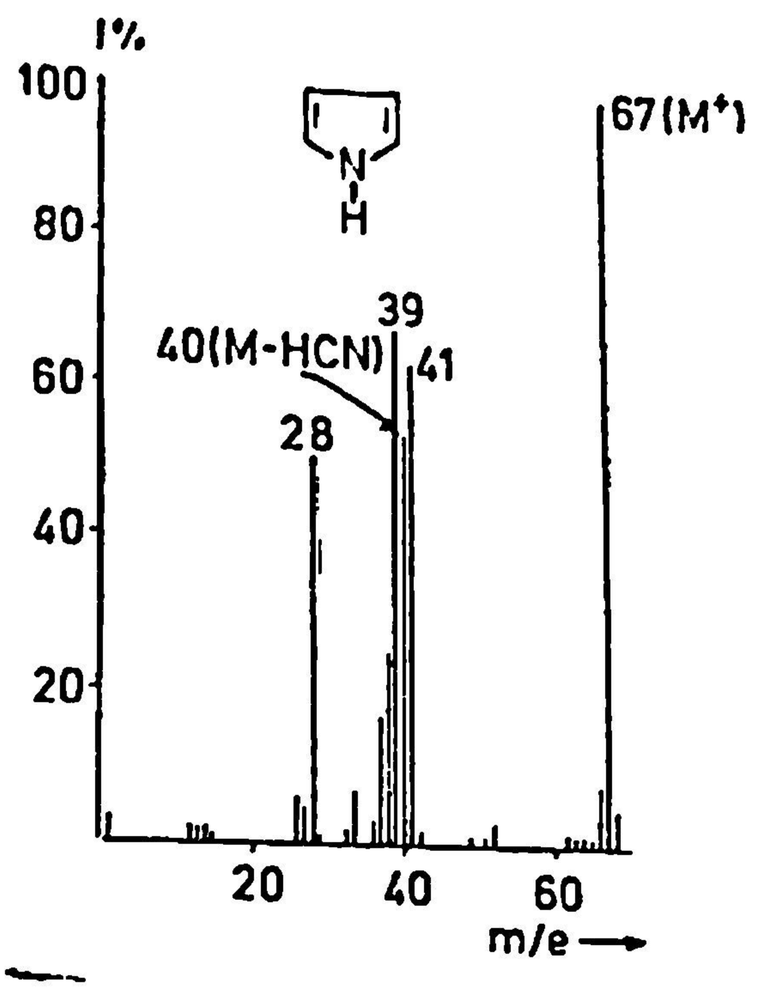
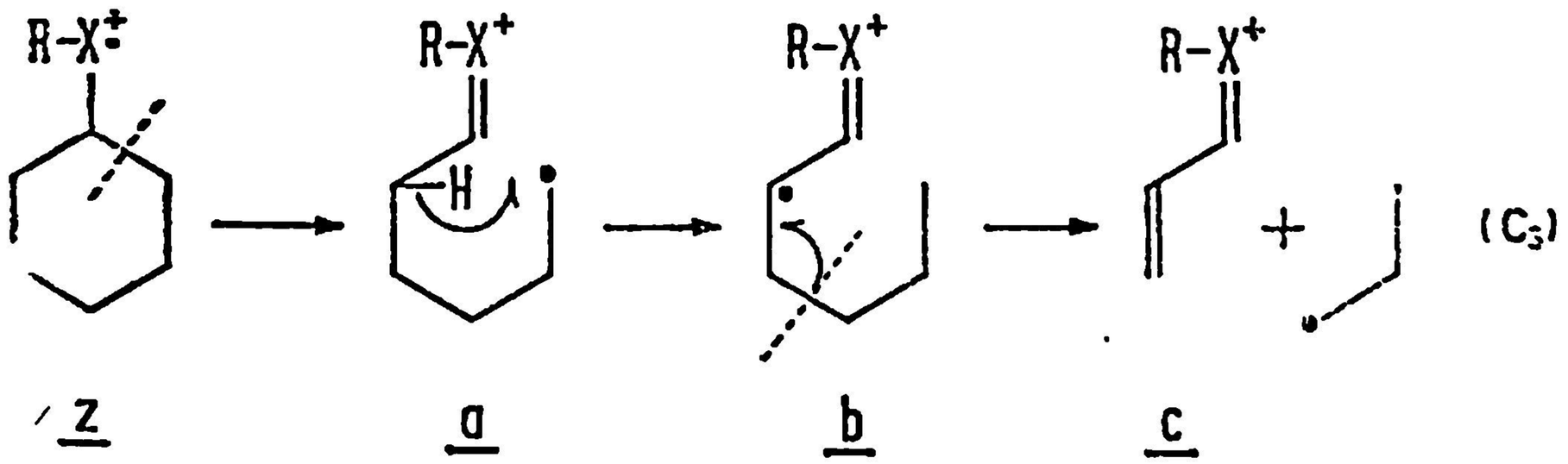


Fig. 2—18. Spectrul de masă al pirolului.

2.3.5.3. Fragmentarea aliciclurilor substituite

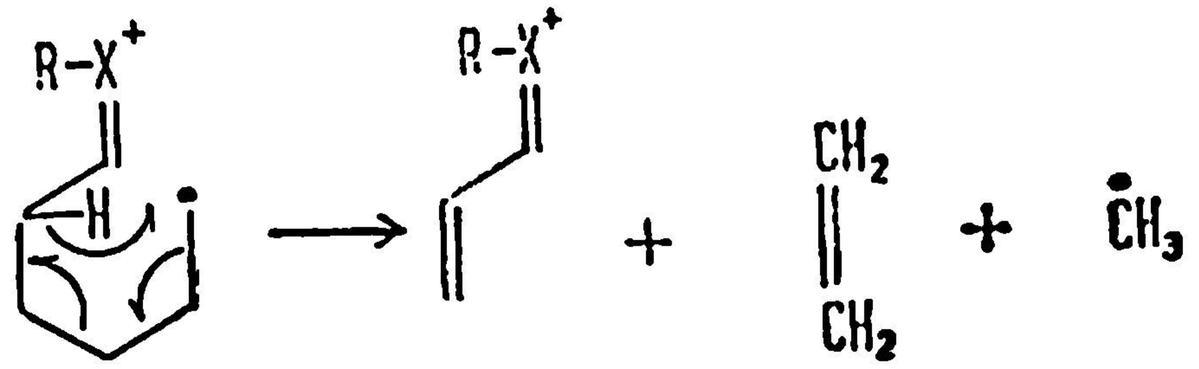
Prin fragmentarea simplă (de ex. S_5) a ionului molecular *z* al unei combinaţii aliciclice substituite se formează un ion de aceeaşi masă, *a*. Pentru eliminarea unui fragment neutru este necesar ca să aibă loc ruperea încă a unei legături însoţită sau nu de transferul unui hidrogen. Numărul legăturilor scindate şi al atomilor de hidrogen transferaţi, în cazul substanţelor cu structură mai complicată, variază în funcţie de natura acestor substanţe. Luînd în considerare stabilitatea ionilor şi a fragmentelor neutre



ce s-ar forma în decursul diferitelor căi posibile de urmat ale reacţiei de fragmentare, se poate aprecia, pe baza unei oarecare rutine, calea cea mai favorabilă din punct de vedere energetic. Astfel, este uşor de observat că ionul *a*, avînd un centru radicalic la un carbon primar este foarte nestabil. În vederea stabilizării are loc transferul unui atom de hidrogen spre centrul radicalic. În acest fel ia naştere ionul *b* al cărui centru radicalic este situat la un atom de carbon secundar şi de aceea este mai stabil decît ionul *a*. Fragmentarea ionului *b* are loc prin scindarea legăturii celei mai vulnerabile ducînd la formarea ionului *c*, stabilizat prin conjugare, şi a unui radical.

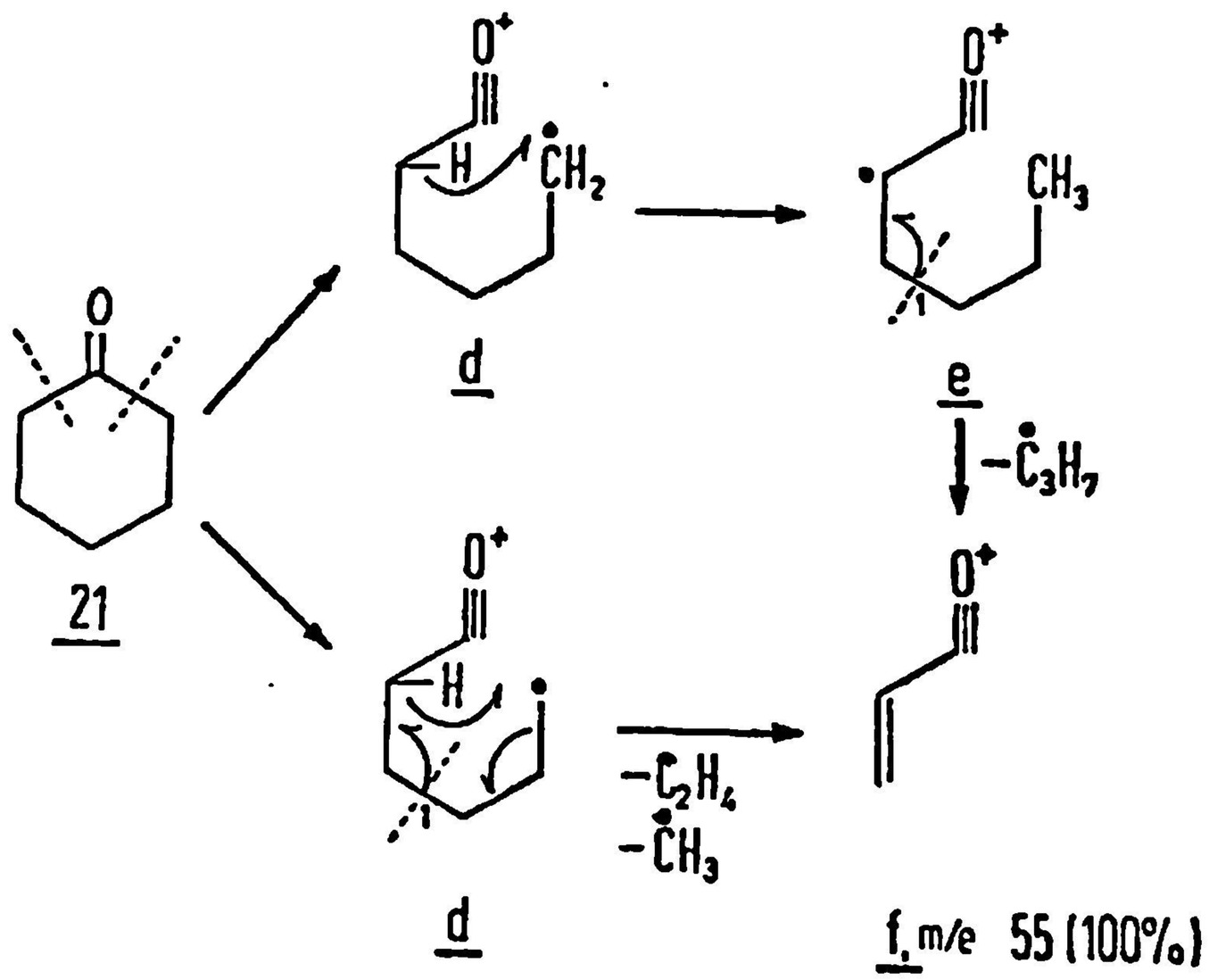
Scanned with OKEN Scanner

În locul procesului în trepte $a \rightarrow b \rightarrow c$, e posibil să aibă loc şi o reacţie de formare a ionului *c* prin intermediul unei stări de tranziţie hexaciclice, deci într-o singură etapă ($a \rightarrow c$)



a c

Cel mai simplu exemplu pentru ilustrarea fragmentării de tipul C_3 îl constituie comportarea ciclohexanonei (*21*), în care, ionul *f* format prin scindarea în trepte ($d \rightarrow e \rightarrow f$) sau concertată ($d \rightarrow f$) a legăturii 1, prezintă

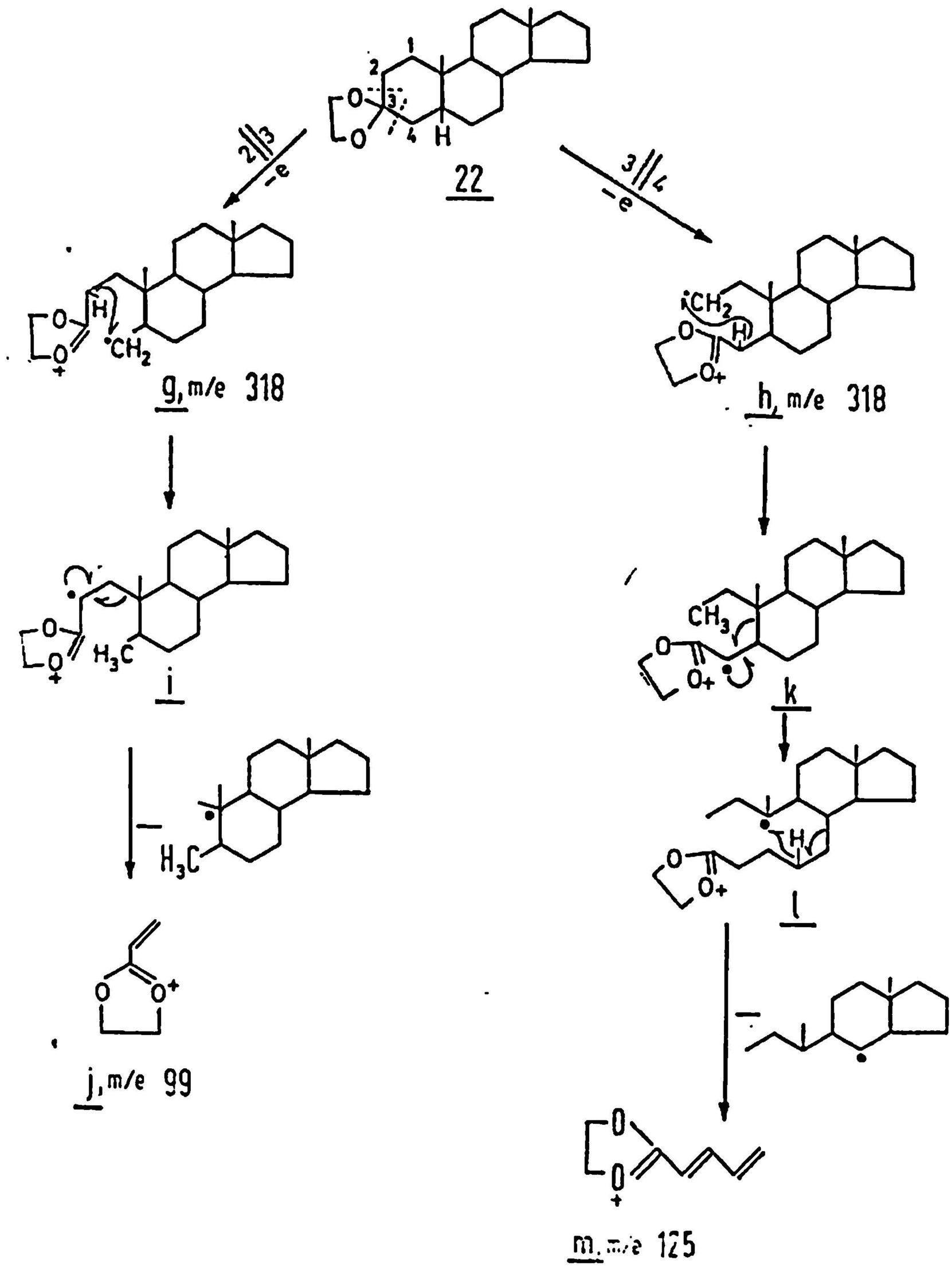


abundenţa cea mai mare. Spectrele de masă ale ciclohexanonei deuterate au arătat că migrarea atomului de hidrogen spre centrul radicalic este foarte specifică, ea avînd loc întotdeauna într-un ciclu de 6 atomi.

În cazul ciclohexanonei (*21*), scindarea oricărei din cele două legături α duce la formarea unui singur ion, *d*. Pentru moleculele cu structură mai complicată lucrurile stau cu totul altfel. De exemplu, prin scindarea legăturii dintre atomii 2 şi 3 sau 3 şi 4 (reprezentată simbolic 2§§3 respectiv

Scanned with OKEN Scanner

3§§4) din etilen-cetalul 5α-androstan-3-onei (22) se formează ionii *g* şi respectiv *h*, a căror mase sînt identice însă structurile lor diferă şi ca urmare e de aşteptat să difere şi fragmentările lor.



Succesiunea de reacţii $g \rightarrow i \rightarrow j$ decurge fidel după o fragmentare de tip C_3. Ionului *j*, *m/e* 99 astfel format îi corespunde picul de bază în spectrul de masă (fig. 2—19).

Fragmentarea de tipul C_3 a ionului *h* (*h* → *k* → *l* → *m*) este mai complicată, ea decurgînd cu ruperea a două legături carbon-carbon şi cu un dublu transfer de hidrogen. Final se formează ionul *m*, *m/e* 125 căruia îi corespunde în spectru un pic foarte caracteristic.

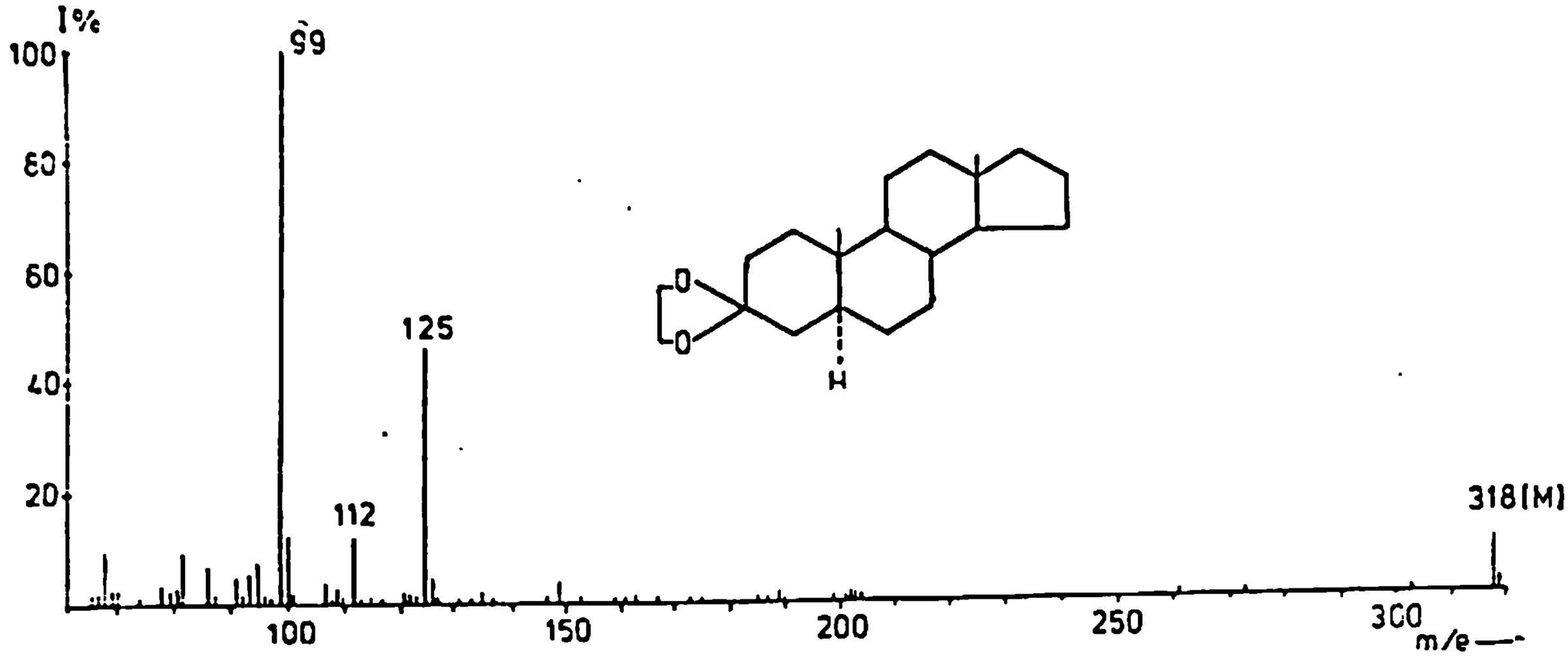


Fig. 2—19. Spectrul de masă al etilen-cetalului 5α-androstan-3-onei.

Raţionalizarea unui mare număr de spectre de masă din clasa cetonelor şi alcoolilor aliciclici, a terpenelor, steroidelor şi alcaloizilor are la bază fragmentări de tipul C_3.

2.3.6. Fragmentări ce decurg cu transpoziţia a doi atomi de hidrogen (Dublă transpoziţie) (Tip DT)

În spectrele de masă se observă adesea existenţa unor picuri care nu pot fi explicate decît admiţînd o transpoziţie simultană a doi atomi de hidrogen de la grupa de atomi ce urmează a se elimina spre fragmentul ionic ce se formează. Ionul astfel format este, prin urmare, cu 2 um mai greu decît ionul ce s-ar forma prin fragmentare simplă. În cele ce urmează se vor prezenta trei cazuri mai importante ale acestui tip de fragmentări.

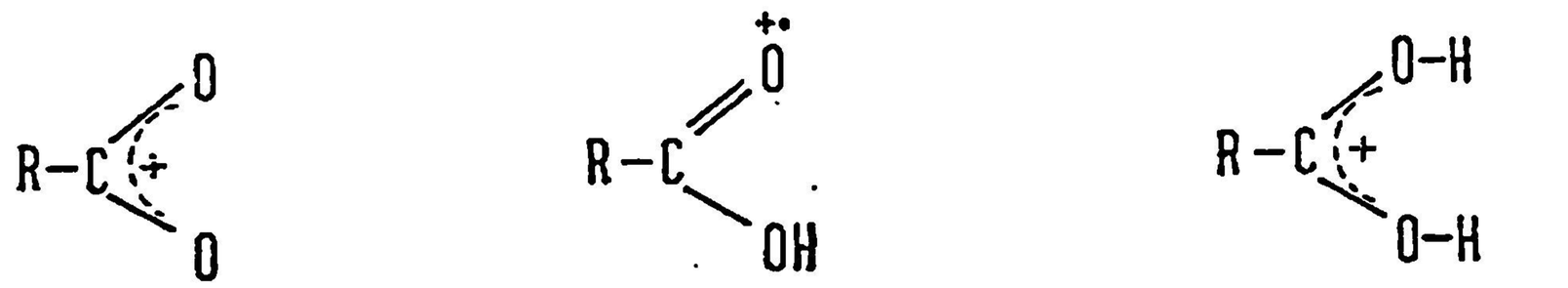
Scanned with OKEN Scanner

2.3.6.1. Esteri şi carbonaţi ai alcoolilor cu minimum doi atomi de carbon

Aceste clase de substanţe pot fi reprezentate prin următoarea formulă generală

unde *R* este alchil (esteri) sau alcoxil (carbonaţi) iar *A* poate fi carbon, oxigen, sulf sau o combinaţie raţională a acestora.

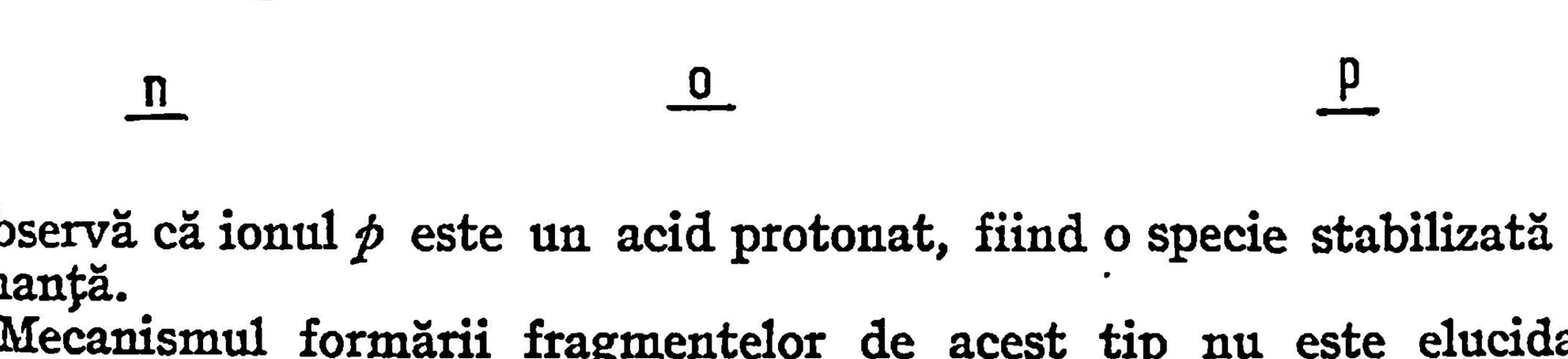
Scindarea simplă a legăturii O—CH_2 duce la formarea ionului *n*. O scindare a acestei legături însoţită de transpoziţia unui singur atom de hidrogen (McLafferty) duce la formarea ionului *o* în timp ce un proces de fragmentare ce implică o dublă transpoziţie a hidrogenului generează ionul *p*.



n o p

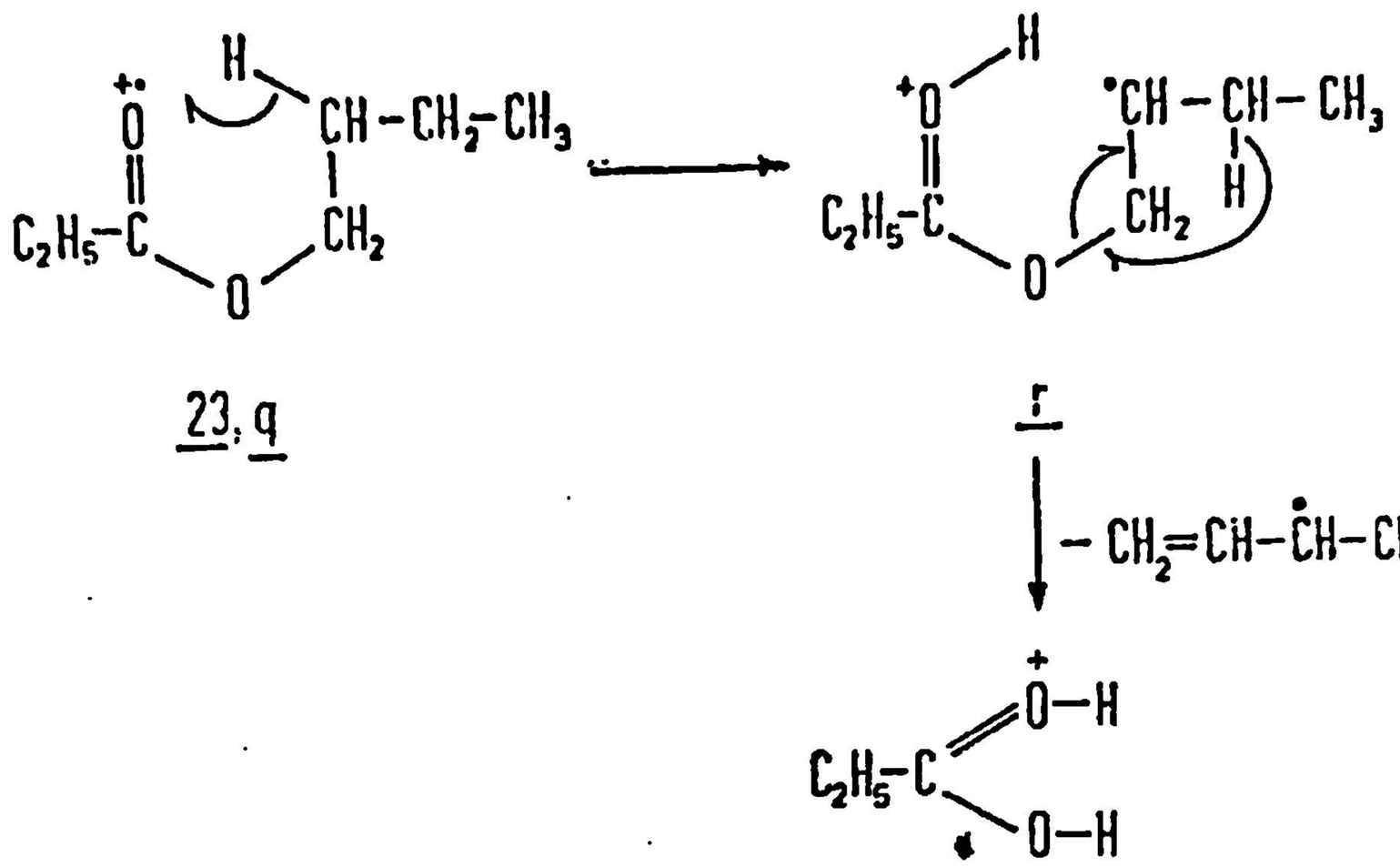
Se observă că ionul *p* este un acid protonat, fiind o specie stabilizată prin rezonanţă.

Mecanismul formării fragmentelor de acest tip nu este elucidat în toate detaliile sale. Studiul spectrelor de masă ale produşilor deuteraţi a permis totuşi să se precizeze că migrarea unuia din atomii de hidrogen spre oxigenul carbonilic implică o stare de tranziţie ciclică de 5 sau 6 atomi, în timp ce migrarea celui de al doilea hidrogen este într-o mare măsură nespecifică.



Ca şi în alte cazuri procesul poate fi formulat şi ca decurgînd în trepte.

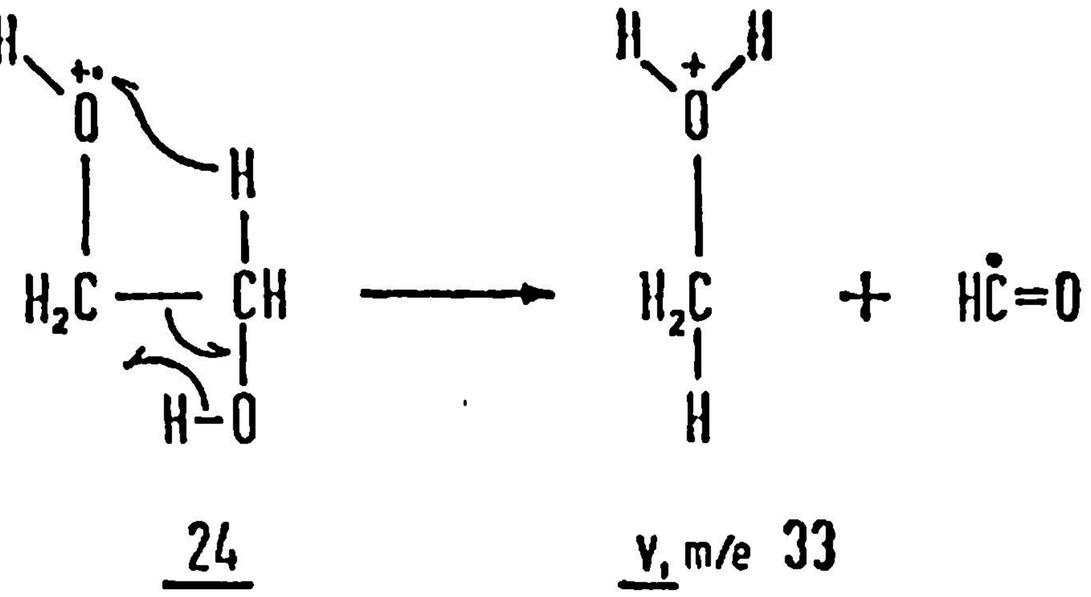
Pentru ilustrarea acestui tip de fragmentare se dă exemplul propionatului de *n*-butil (*23*) unde, pentru mai multă claritate, fragmentarea e redată ca decurgînd în trepte ($q \rightarrow r \rightarrow s$ sau $t \rightarrow u \rightarrow s$)



Picul corespunzător ionului *s*, *m/e* 75 format prin dublă transpoziţie are o intensitate de 25% în spectrul înregistrat la 70 eV, în timp ce la 12 eV el devine pic de bază.

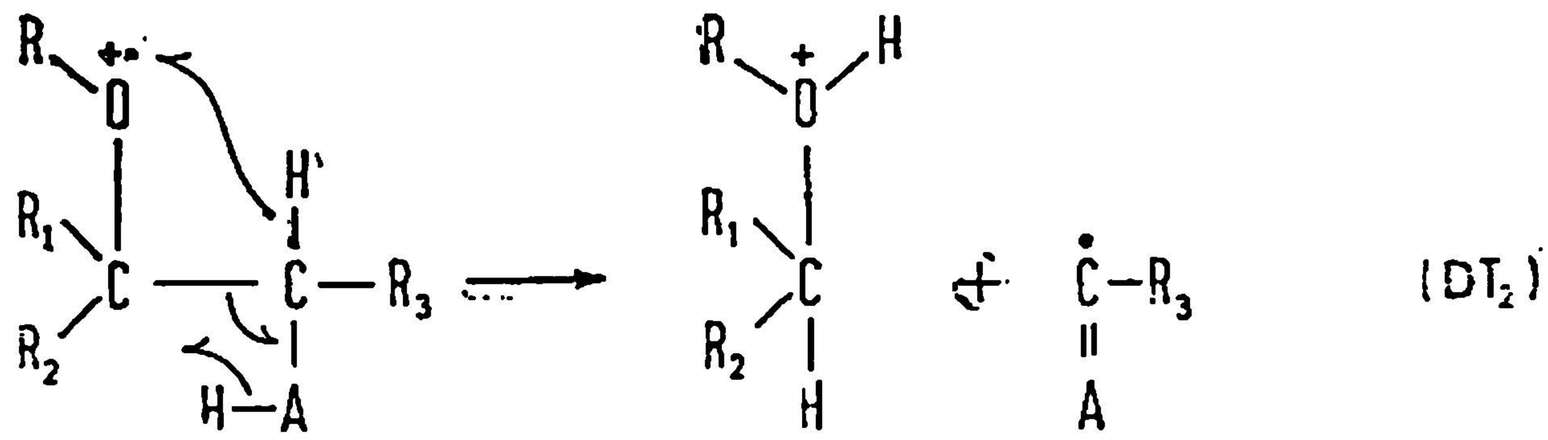
2.3.6.2. Molecule conţinînd grupe funcţionale la atomi de carbon învecinaţi

În spectrul de masă al etilenglicolului (*24*) s-a observat existenţa unui pic la *m/e* 33. Formarea ionului corespunzător, *v*, poate fi explicată numai prin transpoziţia a doi atomi de hidrogen în sensul următor:



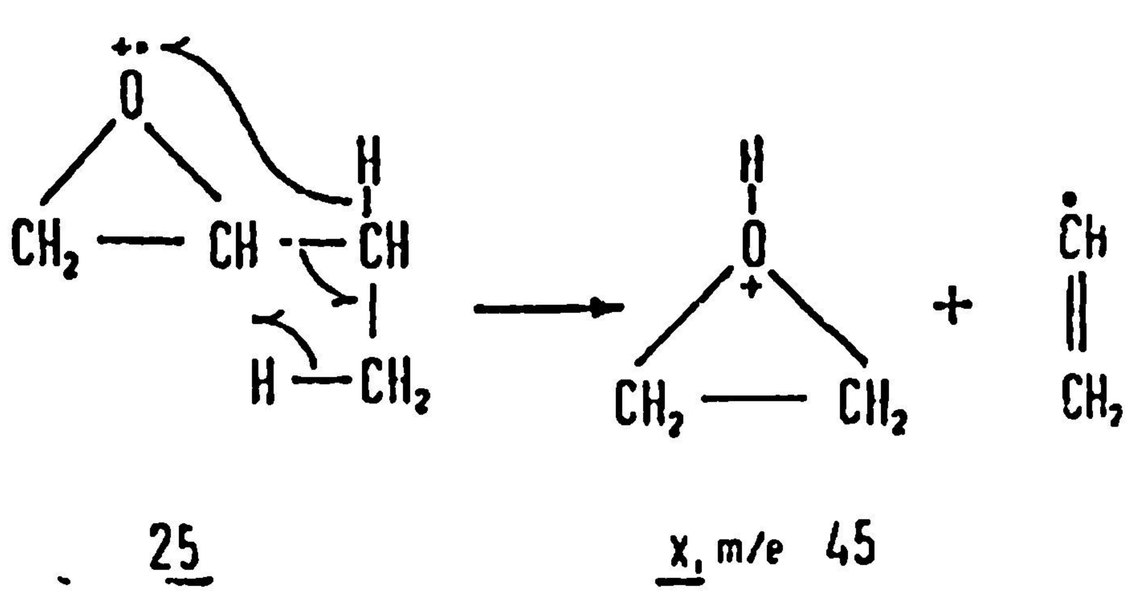
24 V, m/e 33

Ionul *v*, fiind o specie protonată este foarte stabil. Ioni asemănători dau şi derivaţii cu sulf analogi sau tiol-alcoolii. Mecanismul formării acestor ioni se poate scrie într-un mod general astfel:



unde *A* poate fi O, S, CH_2 iar *R*, R_1, R_2, R_3 atomi de hidrogen sau grupe alchil. Cînd cele două grupe funcţionale *OR* şi *AH* sînt diferite, fiecare din acestea pot fixa sarcina pozitivă, iar spectrul conţine de regulă ambii ioni. Abundenţa acestor ioni e funcţie atît a stabilităţii lor cît şi a fragmentului neutru ce se elimină.

Pentru exemplificare se dă, în afara etilenglicolului, cazul 1,2-epoxibutanului (*25*) care formează un ion *x*, *m/e* 45, foarte frecvent în spectrele epoxizilor.

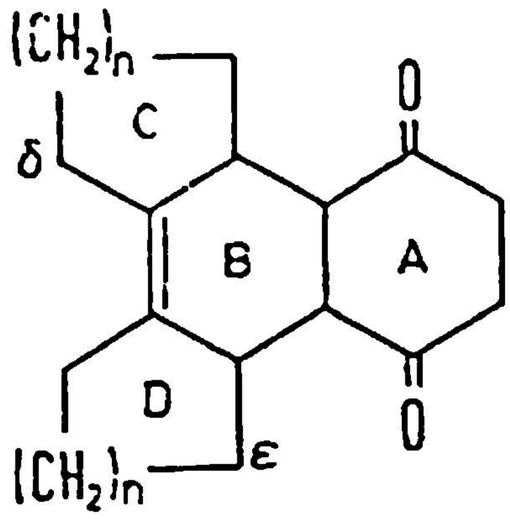


25 x, m/e 45

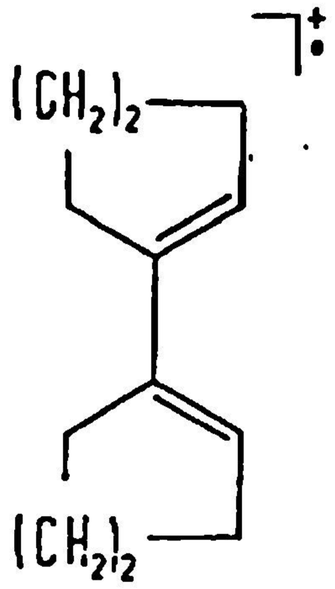
Scanned with OKEN Scanner

2.3.6.3. Fragmentarea retro-Diels-Alder a unor dicetone policiclice

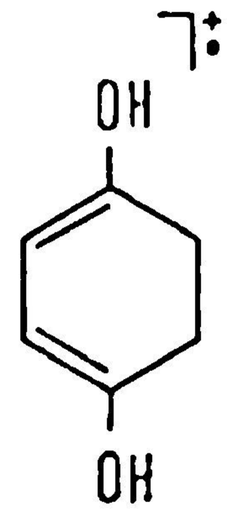
Spectrele de masă ale unor dicetone policiclice *26* conţin alături de fragmentele de tip *y* obţinute printr-o fragmentare normală retro-Diels-Alder (tip C_1) şi fragmente *z* a căror proveniență se explică printr-un dublu transfer al hidrogenului din restul moleculei spre ciclul *A*.



26

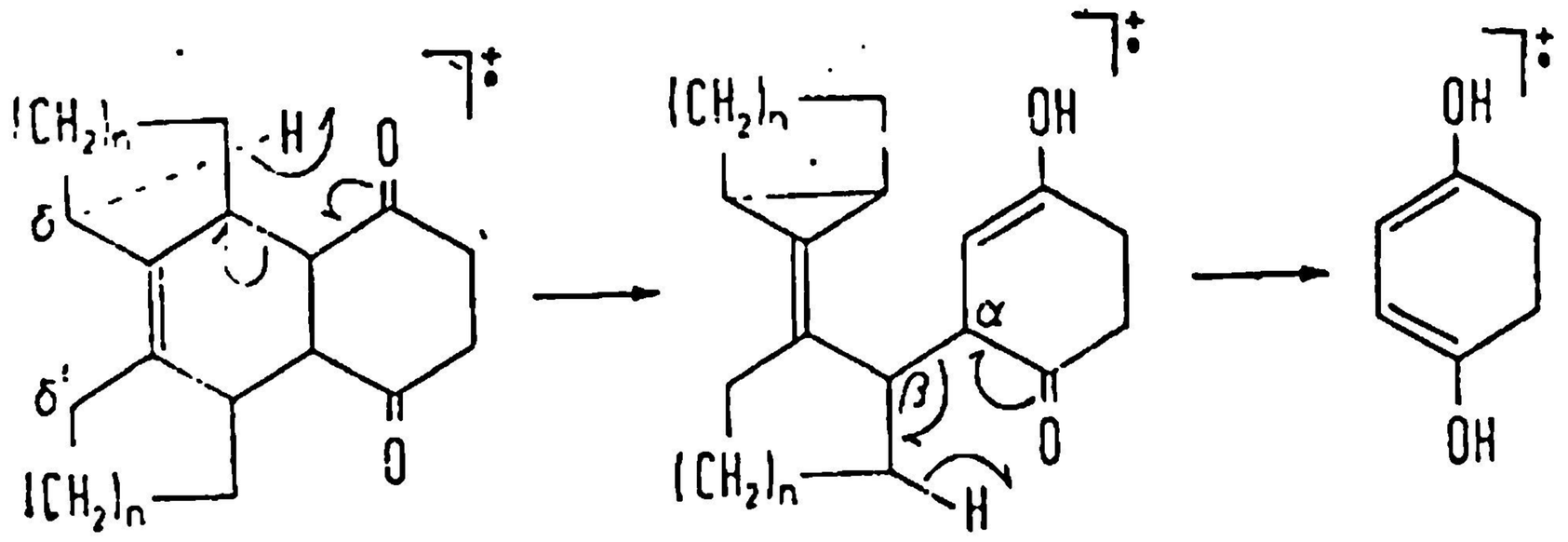


y



z, m/e 112

Cu ajutorul derivaţilor deuteraţi s-a constatat că cei doi atomi de hidrogen care migrează au ca origine poziţiile δ şi ε, iar mecanismul dublei transpoziţii ar fi următorul: în prima etapă unul dintre atomii de hidrogen



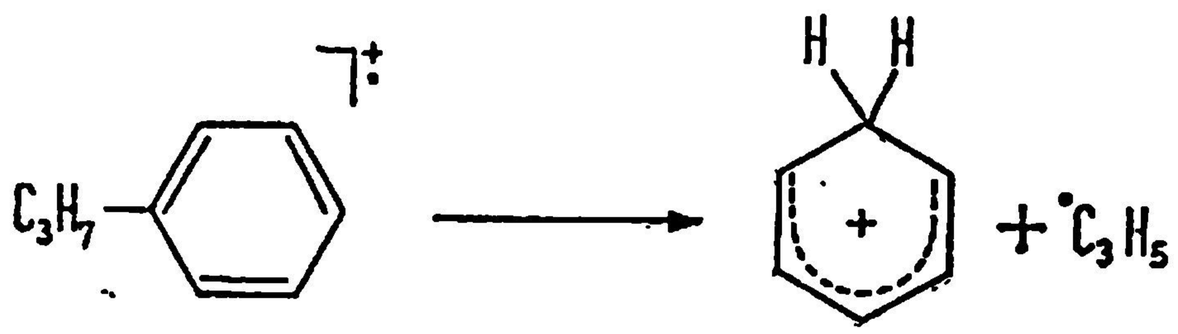
26 *26'* *z*

ai celor două poziţii alilice δ sau δ′ migrează spre o grupare carbonilică a ciclului *A* printr-o stare de tranziţie de şapte centre. În intermediarul *26'*, care nu este altceva decît ionul molecular rearanjat, ciclul *A* se poate roti liber în jurul legăturii carbon-carbon α—β şi poate avea loc o transpoziţie normală McLafferty cu formarea ionului *z*.

Acest tip de dublă transpoziţie a hidrogenului a fost studiat pentru cazurile cînd $n = 1, 2$, ciclurile C sau D conţinînd şi grupări alchilice, iar ciclul A fiind benzochinonă sau naftochinonă.

*

În afara celor trei cazuri de fragmentări ce decurg cu dubla transpoziţie a hidrogenului, în literatură se întîlnesc o serie de exemple prea puţin generale pentru a fi menţionate în cadrul acestei lucrări. Merită însă amintită o dublă transpoziţie a hidrogenului în seria aromatică, observată la fragmentarea *n*- şi izo-propil-benzenului cînd, alături de alte fragmente, se formează ionul *a*.



a, m/e 79

2.3.7. Fragmentări ce implică alte feluri de transpoziţii

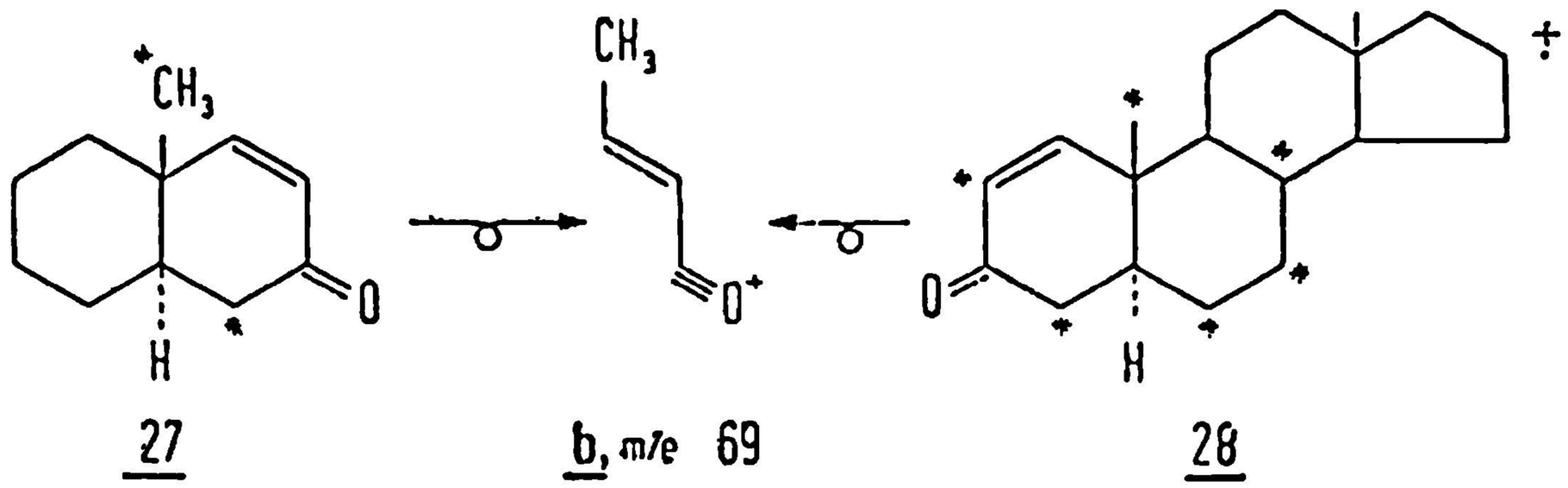
Transpoziţii de schelet (Tip TS)

În afara fragmentărilor ce decurg cu transpoziţia atomilor de hidrogen s-a observat existenţa unor reacţii în care, sub influenţa impactului electronic, au loc modificări în însuşi scheletul moleculei, constînd în migrarea unor grupe (alchil, aril, alcoxil), scindarea de molecule neutre din părţile neterminale ale moleculei etc. Aceste modificări sînt cunoscute sub denumirea de „transpoziţii de schelet" şi sînt adesea simbolizate printr-o săgeată buclată $\multimap$. Literatura abundă în exemple de „transpoziţii de schelet", însă în cele ce urmează vor fi prezentate doar cîteva cazuri care au o mai mare generalitate.

2.3.7.1. Transpoziţii ale grupelor alchil, aril, alcoxil

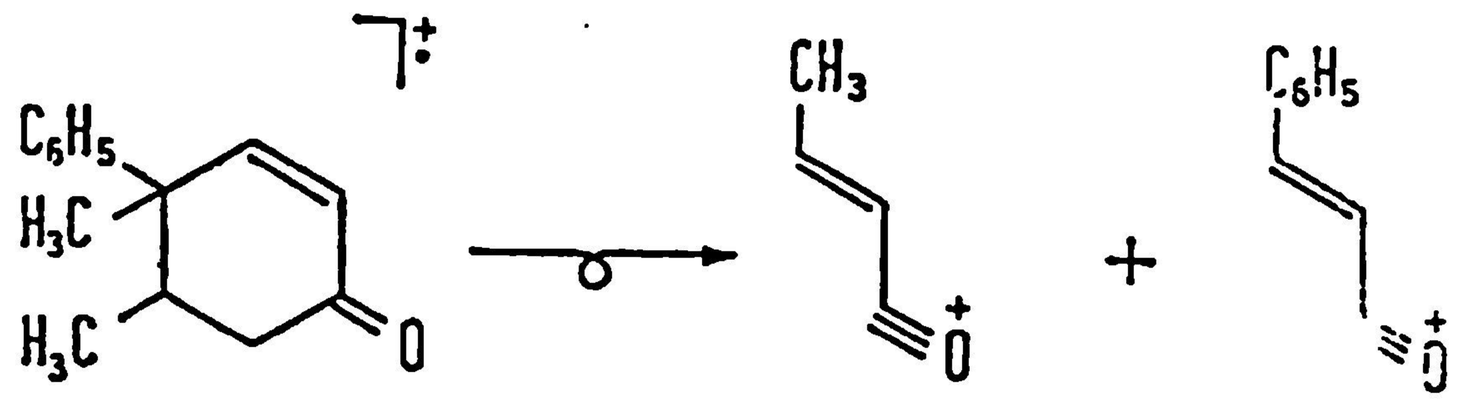
Un exemplu de transpoziţie a grupei alchilice e dat de spectrele de masă ale cetonelor biciclice înrudite cu trans-Δ^3-4α-metil-2-octalona (27) care prezintă un pic intens la *m/e* 69. Măsurătorile de înaltă rezoluţie au stabilit că acest fragment are formula brută C_4H_5O. Prin marcarea cu izotopi în poziţiile indicate cu asterisc s-a putut preciza că are loc migrarea 1,2 a unei grupe metil şi că fragmentul e redat cel mai bine

de formularea *b*. Concluzii analoage se desprind şi din spectrul de masă al Δ′-5α-androsten-3-onei (*28*) şi al analogilor săi marcaţi.



27 b, m/e 69 28

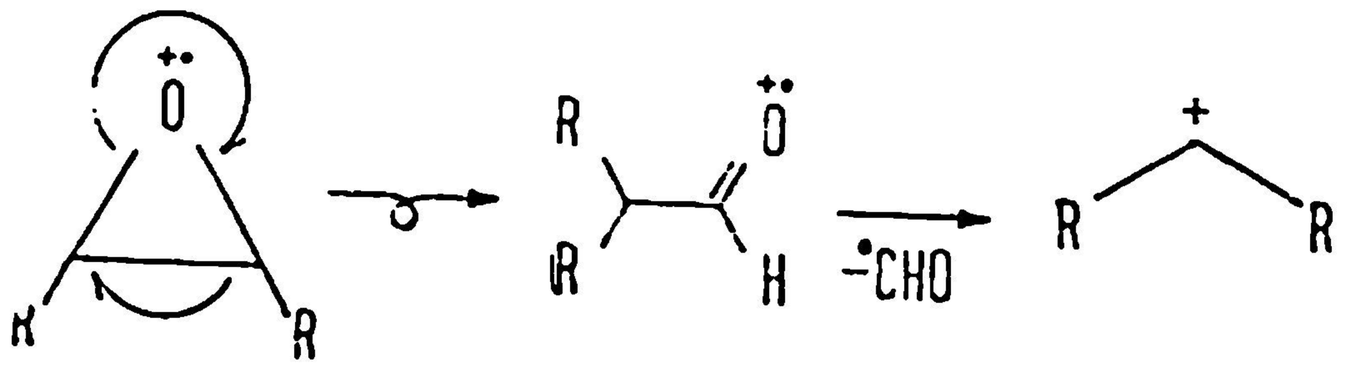
În spectrul de masă al 4,5-dimetil-4-fenil-ciclohexa-2-en-1-onei (*29*) s-a observat că alături de picul *m/e* 69 este prezent un alt pic la *m/e* 131 corespunzător ionului *c*, format prin migrarea unei grupe fenil. Intensitatea vîrfului *m/e* 131 este de cca 10 ori mai mare ca a picului *m/e* 69.



29 b, m/e 69 c, m/e 131

De aci s-ar putea trage concluzia că grupa fenil are o capacitate de transpoziţie de cca 10 ori mai mare ca grupa metil. Aceste aprecieri sînt însă numai de natură calitativă întrucît nu se are în vedere că stabilităţile celor doi ioni *b* şi *c* sînt evident diferite în favoarea celui din urmă, şi că de aci pot proveni oarecari diferenţe de intensitate a picurilor corespunzătoare în spectrul de masă.

Epoxizii se pretează foarte bine la studiul acestui tip de transpoziţie. Astfel, picurile *m/e* 71 şi *m/e* 167 din spectrele de masă ale 3,4-epoxihexanului (*30*) respectiv stilbenoxidului (*31*) indică prezenţa unei transpoziţii a grupării etil respectiv fenil.



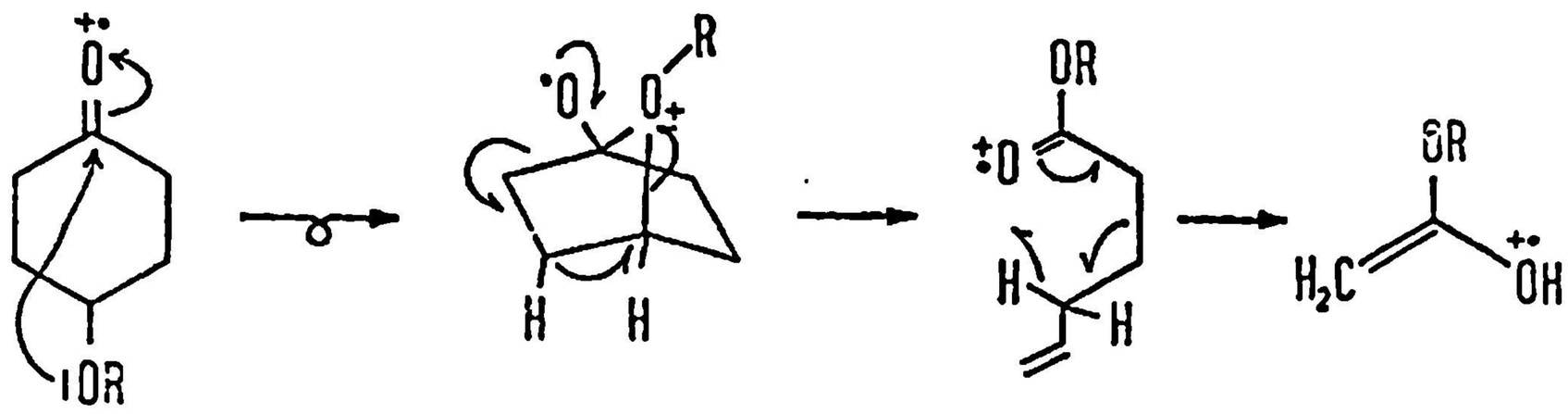
30, R = C_2H_5

31, R = C_6H_5

m/e 71, R = C_2H_5

m/e 167, R = C_6H_5

Grupele alchil sau aril nu sînt însă unicele specii capabile să migreze. Aşa de exemplu, spectrele de masă ale 4-hidroxi-ciclohexanonei (*32*) şi 4-metoxi-ciclohexanonei (*33*) prezintă picuri foarte intense la *m/e* 60 şi respectiv *m/e* 74. Compoziţia ionilor corespunzători este $C_2H_4O_2$ respectiv $C_3H_6O_2$.Prezenţa a doi atomi de oxigen într-un fragment ce conţine doi respectiv trei atomi de carbon se poate explica numai printr-o transpoziţie a oxigenului. Marcarea cu deuteriu a tuturor poziţiilor a permis să se



32, R=H

33, R=CH_3

R=H, m/e 60

R=CH_3,m/e 74

precizeze că mecanismul de fragmentare implică transpoziţia grupei *OR* şi decurge, probabil, pe calea indicată mai sus.

Transpoziţii ale grupelor metoxi sau acetoxi se întîlnesc şi în cazul zaharurilor permetilate respectiv peracetilate.

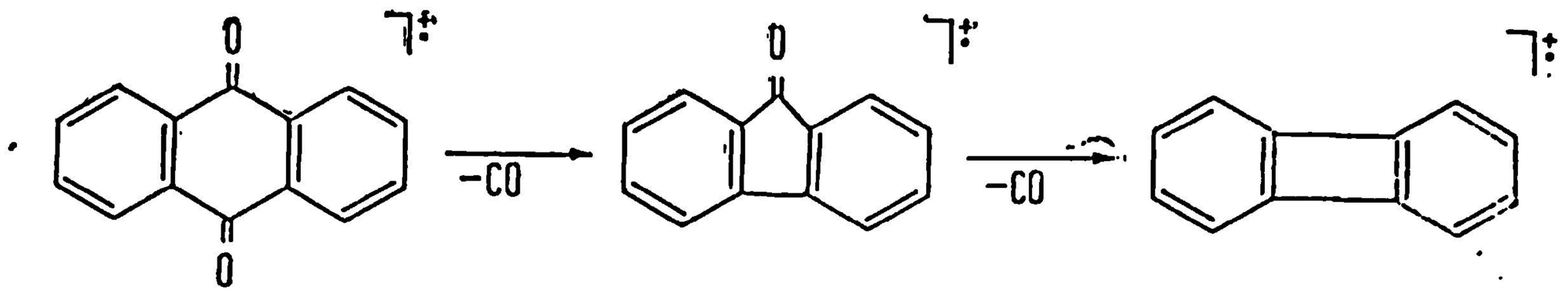
2.3.7.2. Transpoziţii cu eliminare de molecule stabile (TS_2)

Multe transpoziţii în spectrometria de masă constau în scindarea unei molecule stabile (CO, CO_2, SO_2, CH_2O, HCN) din poziţii neterminale ale moleculei iniţiale. Ca atare, se înregistrează ioni ce conţin atomi înlănţuiţi într-o ordine inexistentă în molecula iniţială. Acest fapt poate duce la erori de interpretare, dacă reacţia de fragmentare nu este studiată cu cea mai mare atenţie.

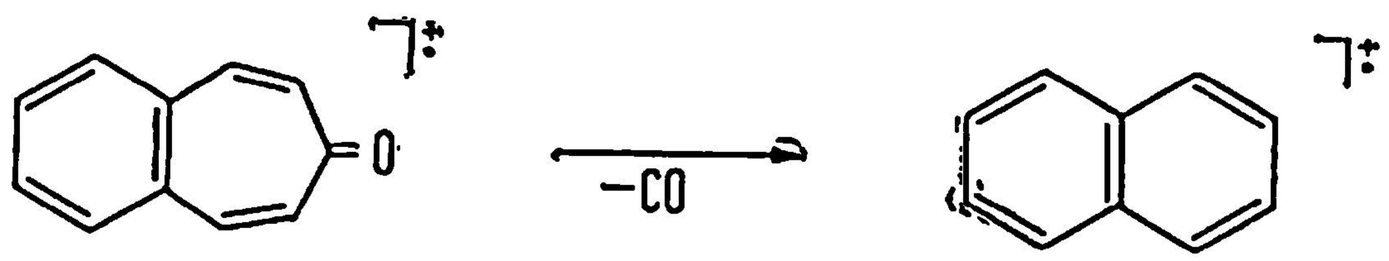
Numeroasele date existente în literatură asupra acestui tip de transpoziţii, permit să se prevadă în multe cazuri, în funcţie de natura substanţei, ce anume moleculă se va elimina. În cele ce urmează sînt prezentate cîteva exemple.

i) *Scindarea de oxid de carbon*

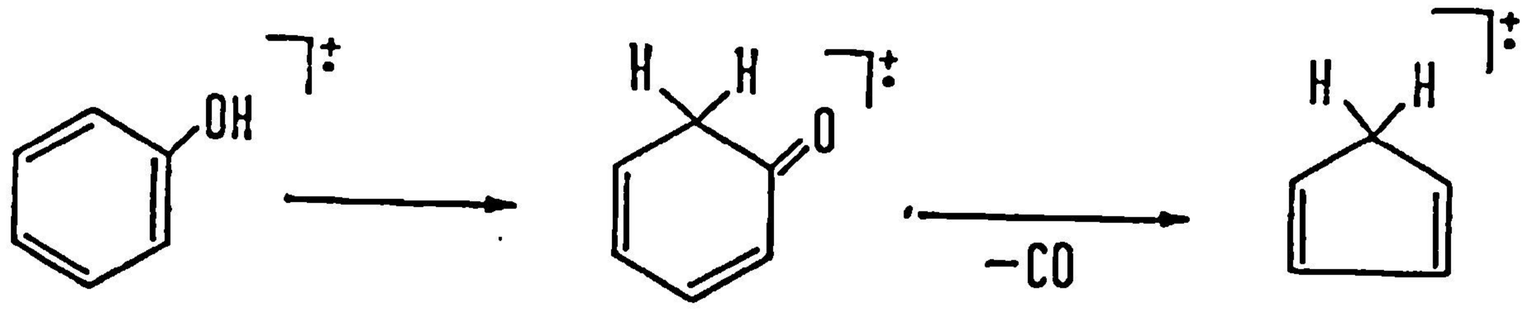
Încă în lucrările de început în domeniul spectrometriei de masă, Beynon a observat scindarea de oxid de carbon din *p*-benzochinonă, antrachinonă (*34*), benzotroponă (*35*) şi fenol.



34, m/e 208. (m/e 180) m/e 152

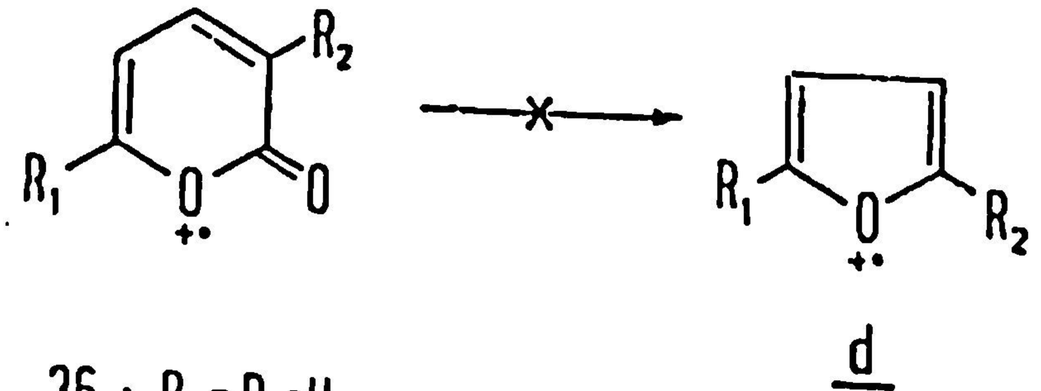


35, m/e 156 m/e 128



m/e 94 m/e 66

Scindarea unei molecule neutre dintr-un ciclu nu este de fapt o transpoziţie, acest termen implicînd deplasarea unei grupe dintr-o poziţie în alta cu desfacerea şi refacerea legăturilor într-o stare de tranziţie. Deşi în multe cazuri de scindare a unei molecule neutre dintr-un ion ciclic, reciclizarea nu este neapărat necesară, în majoritatea cazurilor schemele de fragmentare sînt în acest fel redate. Riscul formulării ciclice a ionului obţinut prin scindarea CO dintr-o combinaţie carbonilică ciclică e pus în evidenţă de studiul spectrelor de masă ale 2-pironei (*36*) şi ale analogilor săi deuteraţi *37* şi *38*. Dacă prin scindarea CO s-ar forma specia



d

36 ; $R_1 = R_2 = H$

37 ; $R_1 = H$, $R_2 = D$

38 ; $R_1 = D$, $R_2 = H$

simetrică *d*, ar trebuie ca spectrele de masă ale compușilor *37* și *38* să fie identice. S-a constatat însă că aceste spectre nu sînt identice, existînd diferențe în privința speciilor ionice formate prin fragmentarea în continuare a ionilor *M—CO*, și deci formularea *d* se dovedește a fi eronată.

Scindarea CO s-a observat și în cazul a numeroase combinații carbonilice neciclice. După cum rezultă din tabelul 2—2 ionii de transpoziție formați au intensitatea relativă destul de scăzută.

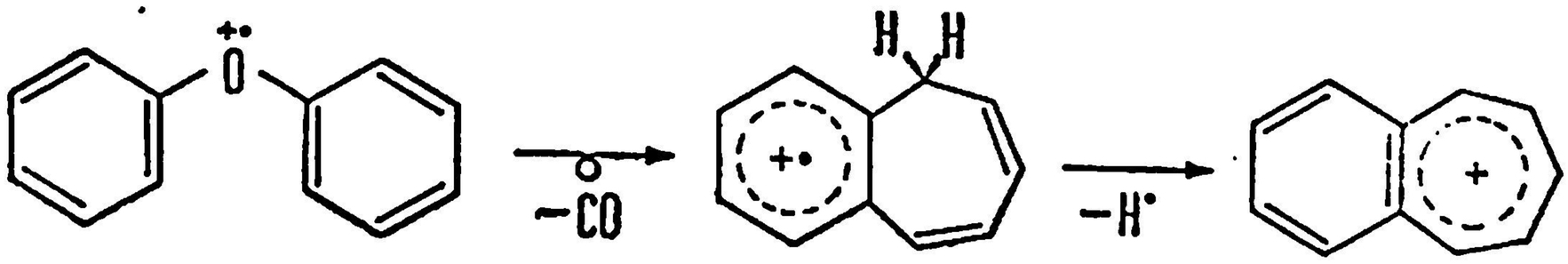
Tabelul 2—2

Intensitățile picurilor *M*—CO în cîțiva compuși carbonilici

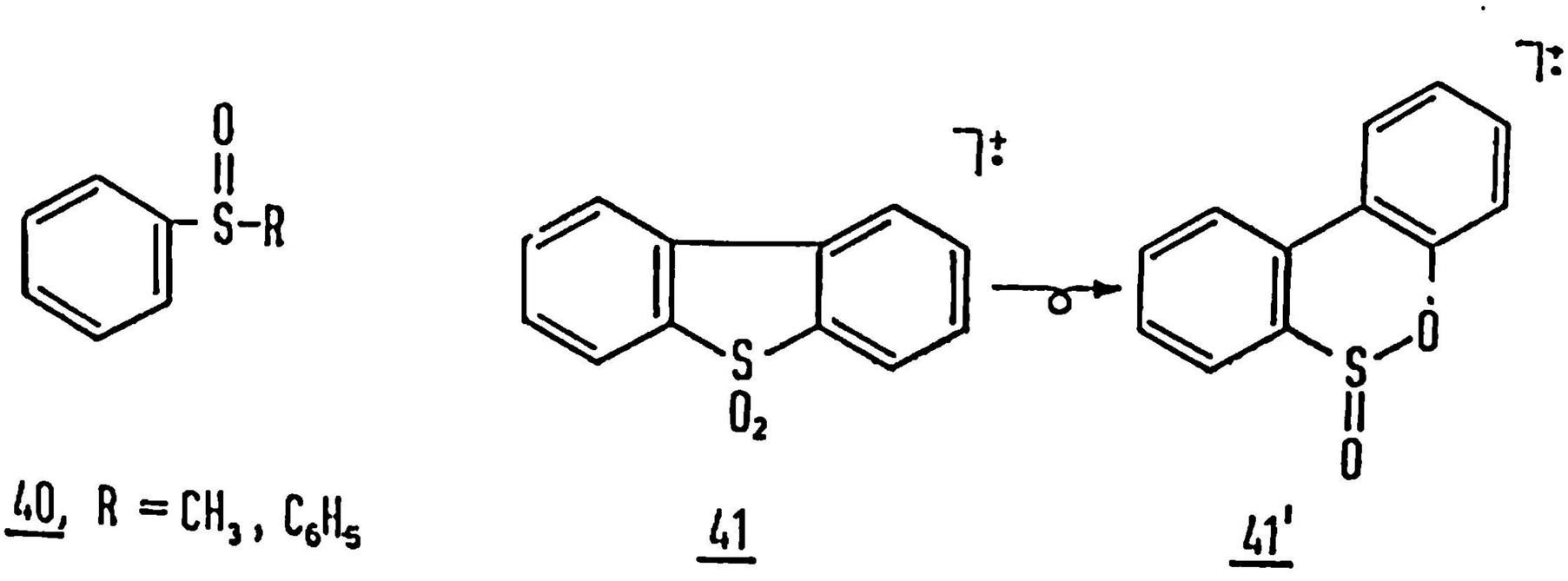
Compusul	I% (M—CO)
$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	10
$CH_3-CO-CH_2-CO_2-CH_3$*	6
$(C_6H_5-CH=CH)_2CO$	17
$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$	10
C_6H_5-COOH	5
$C_6H_5-CO-C_6H_5$	5

*, Prin marcare cu ^{18}O s-a arătat că oxidul de carbon scindat provine exclusiv din gruparea cetonică.

Neașteptată apare eliminarea oxidului de carbon în spectrele de masă ale difenil-eterilor *39*, a cîtorva aril-sulfoxizi (de exemplu *40*) sau arilsulfone. Se presupune că ionul molecular al compusului *41* suferă o izomeri-



39 m/e 142 m/e 141



40, R = CH_3, C_6H_5 41 41'

zare la esterul sulfinic *41'*. În mod analog se comportă sulfonele unor heterocicluri aromatice cu sulf.

ii) *Scindarea de bioxid de carbon*

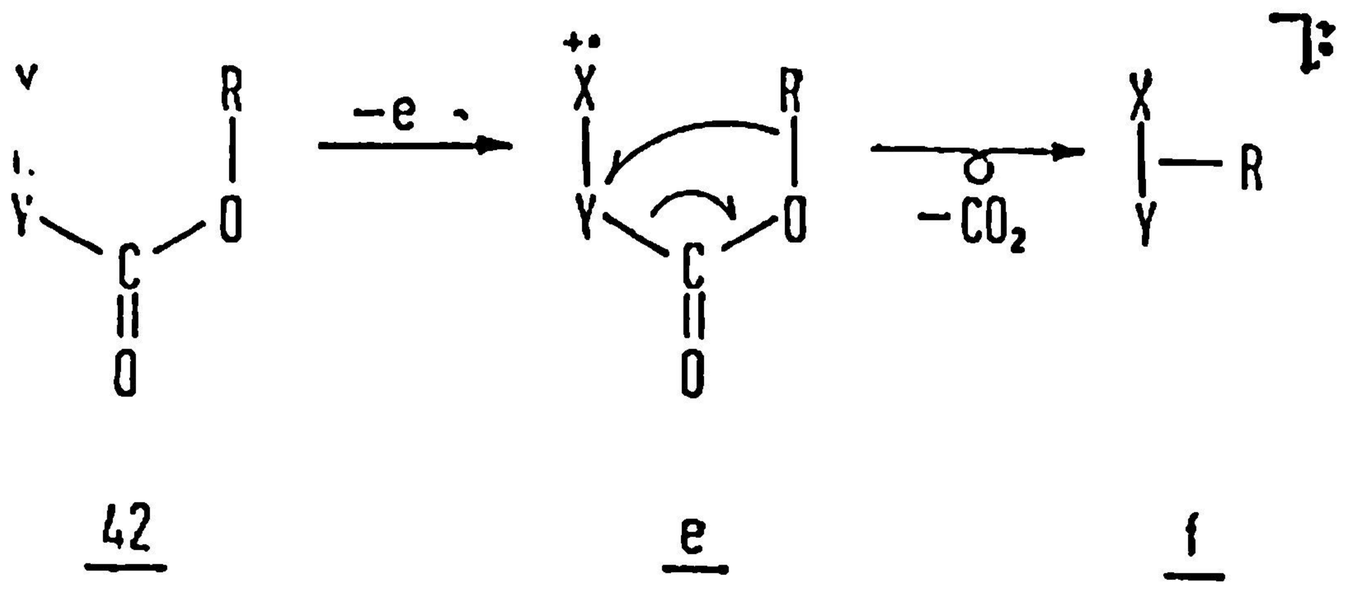
Transpoziţii cu eliminare de bioxid de carbon se întîlnesc la multe tipuri de esteri şi compuşi înrudiţi (vezi tabelul 2—3). Numărul mare de exemple studiate a permis să se facă aprecieri asupra mecanismului acestei reacţii şi să se constate că el diferă de la un tip structural la altul. Astfel se observă că o serie de derivaţi din tabelul 2—3 conţin un sistem nesaturat în conjugare cu gruparea carbonilică. O localizare a sarcinii pozitive

Tabelul 2—3

Scindarea bioxidului de carbon din esteri

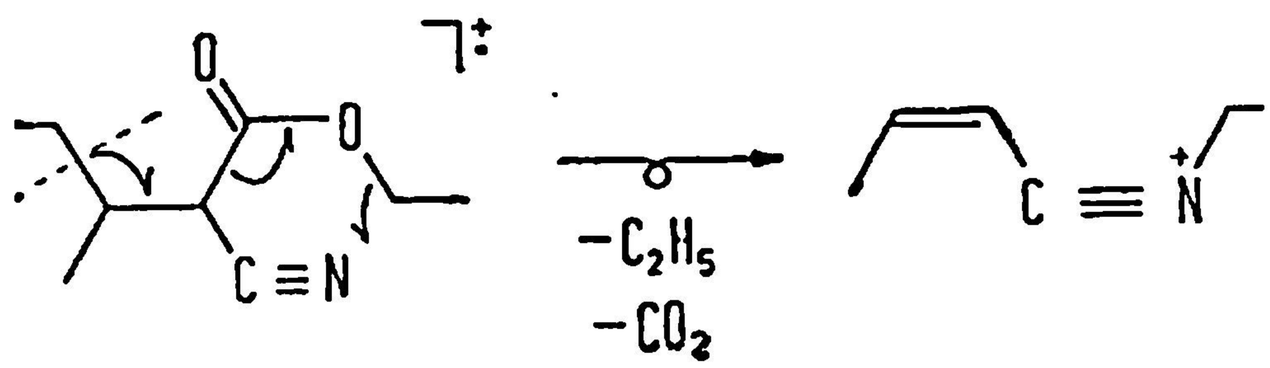
Compusul	R	Ionul de transpoziţie	I%
$HC\equiv C-CO_2R$	CH_3	$M-CO_2$ $M-HCO_2$	20 15
	C_2H_5	$M-CO_2$ $M-HCO_2$	1 10
$RO_2C-C\equiv C-CO_2R$	CH_3 C_2H_5	$M-CO_2$ $M-HCO_2$	40 7
cis $RO_2C-CH=CH-CO_2R$	CH_3	$M-CO_2$	1
trans $RO_2C-CH=CH-CO_2R$	CH_3	$M-CO_2$	4
$R_1R_2CH-CH(CN)-CO_2C_2H_5$	$R_1=R_2=CH_3$ $R_1=H$; $R_2=n\ C_3H_7$	$M-(CH_3+CO_2)$ $M-(C_3H_7+CO_2)$	27 54
$C_6H_5-C(R)(CO_2C_2H_5)_2$	H	$M-CO_2$	17
$(CH_3)_3C-CO_2R$	C_6H_5	$M-CO_2$	3

la grupa funcţională vecină carbonilului (ca în *e*) formează aici un centru deficitar în electroni spre care migrează alchilul esteric concomitent cu scindarea bioxidului de carbon, generînd ioni de tipul *f*.



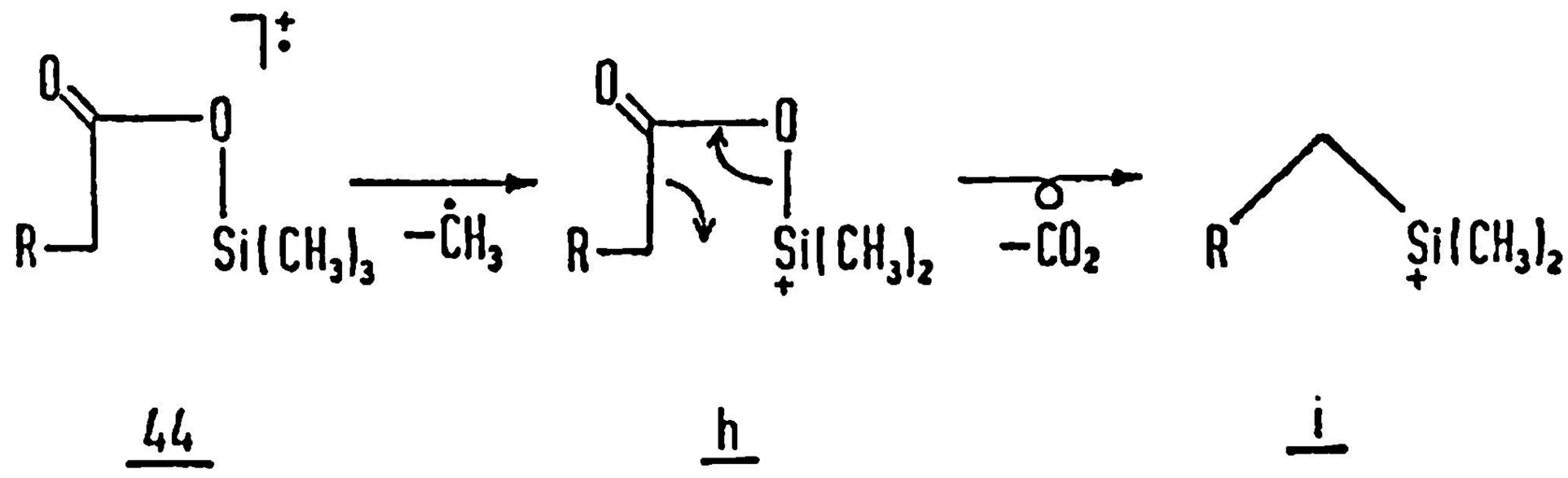
42 e f

În cazul cian-acetaţilor substituiţi (*43*) se presupune că se realizează o scindare sincronizată a legăturii C—C în poziţia γ faţă de gruparea carbonilică, migrarea alchilului spre azot şi eliminarea bioxidului de carbon (*43* → *g*).



43 g

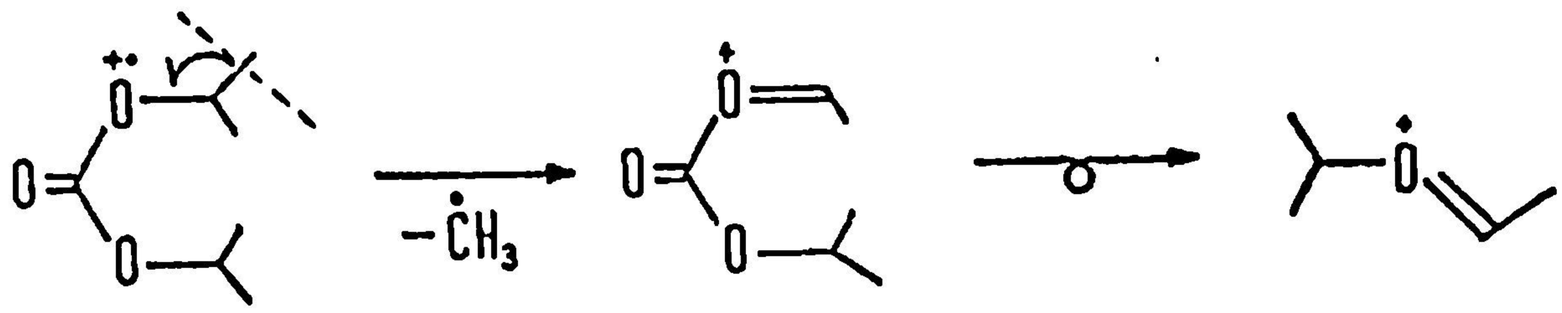
Trimetil-silil-esterii (*44*) se scindează în trepte. În prima etapă are loc eliminarea unui metil (*44* → *h*) iar în a doua etapă se scindează bioxidul de carbon însoţit de transpoziţie (*h* → *i*).



44 h i

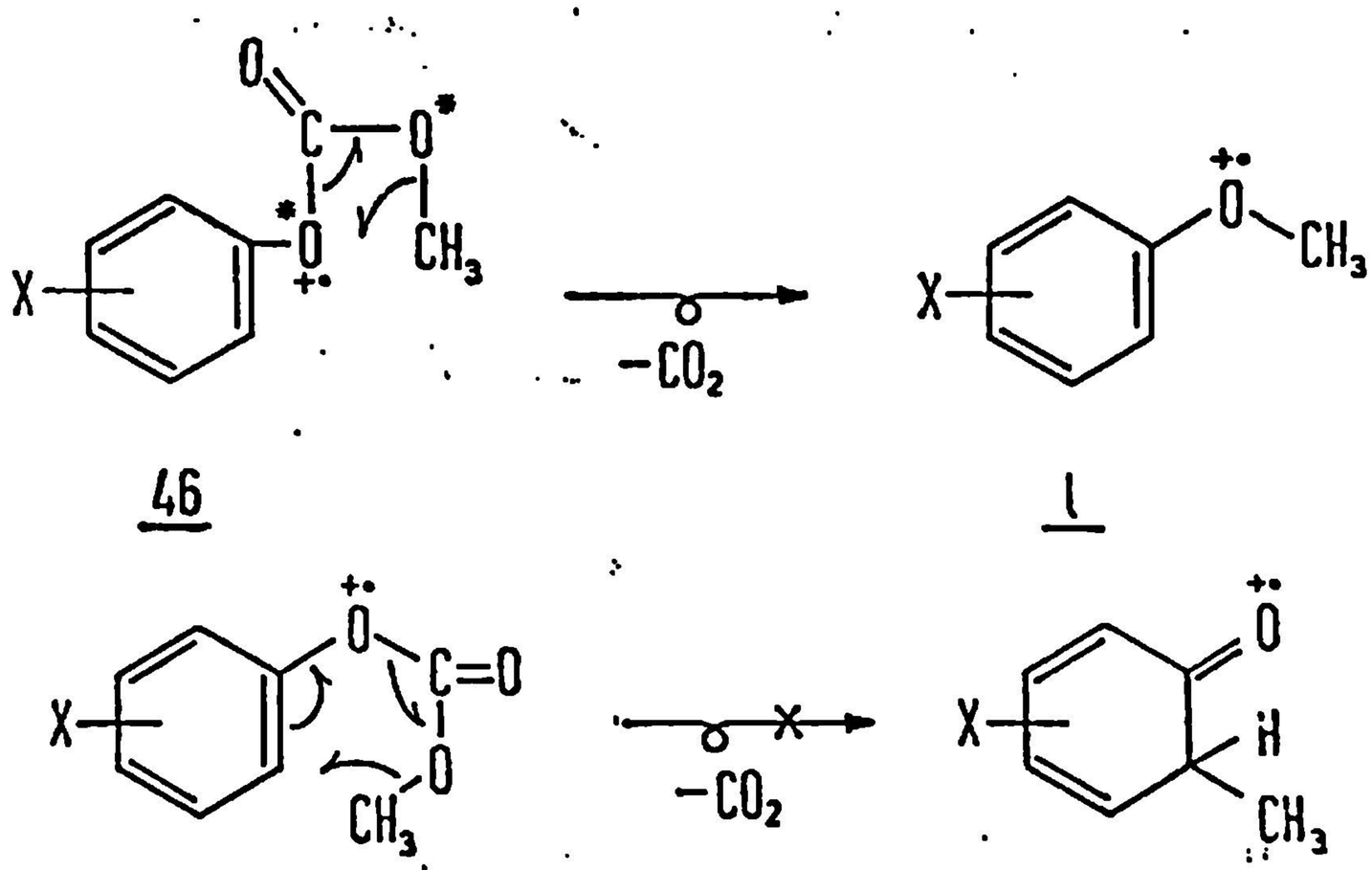
Scanned with OKEN Scanner

Dialchil-carbonaţii (*45*) se fragmentează de asemenea în două etape, scindarea α a unui metil (*45* → *j*) fiind urmată de transpoziţia alchilică şi eliminare de CO_2 (*j* → *k*).



45 j k

Mecanismul migrării metilului a fost studiat mai detaliat în cazul metil-fenil-carbonaţilor (*46*). Astfel, din observarea ionilor de fragmentare s-a dedus că migrarea grupei metil are loc de preferinţă spre oxigenul arilic (*46* → *l*) şi nu spre poziţia orto a ciclului benzenic (*46* → *m*). Prin marcarea



46 l

46 m

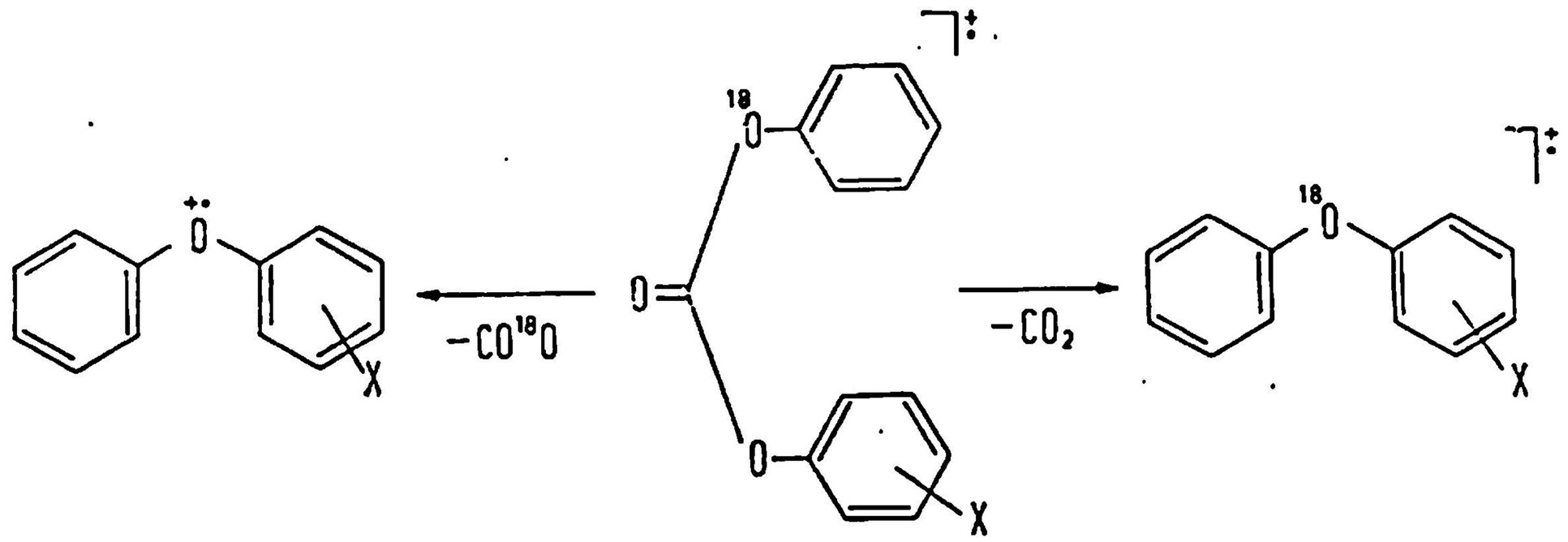
alternativă cu ^{18}O a unuia din cei doi atomi de oxigen prevăzuţi cu asterisc în substanţa *46*, s-a arătat în mod cert că atomul de oxigen prezent în ionul de transpoziţie $M-CO_2$ provine exclusiv din oxigenul legat de aril.

Variind natura substituenţilor *X* în poziţiile meta şi para se pot face aprecieri cinetice asupra acestei transpoziţii. Se constată astfel că transpoziţia metilului decurge cu atît mai uşor cu cît oxigenul arilic este mai pozitivat de substituentul *X*.

Referitor la pozitivarea centrului spre care migrează alchilul („centru receptor") este de observat că atît în cazul trimetil-silil-esterilor (*44*)

cît şi al dialchilcarbonaţilor (*45*), transpoziţia grupării alchil are loc numai după o scindare α. Această scindare înlătură efectul inductiv stabilizator al unei grupe alchil asupra radical-ionului şi produce concomitent o sarcină pozitivă completă la „centrul receptor". În cazul metil-fenil-carbonatului (*46*, X=H), fenilul accentuează caracterul pozitiv al „centrului receptor" (oxigenul arilic) printr-un efect inductiv, permiţînd transpoziţia metilului în însuşi ionul molecular. Aceste date, alături de altele nediscutate aci, sprijină ipoteza că grupa care migrează este o specie nucleofilă iar „centrul receptor" are o natură electrofilă.

Efectul substituenţilor asupra decarboxilării a fost studiat şi în cazul aril-fenil-carbonaţilor *47*.



n.(M−46) **47** n'.(M−44)

Se observă că transpoziţia fenilului (*47*→*n*) se poate deosebi de transpoziţa arilului (*47* → *n'*) prin marcare cu ^{18}O. S-a pus astfel în evidenţă că grupele aril au capacităţi relative de migrare diferite în funcţie de natura lui X (tabelul 2—4).

Tabelul 2—4.

Capacitatea relativă de migrare a grupelor aril la decarboxilarea aril-fenil-carbonaţilor *47* sub impactul electronic.

X	Grupa ce migrează	
	Fenil	Aril
o—OCH_3	98	2
m—OCH_3	30	70
p—OCH_3	48	52
o—CH_3	21	79
m—CH_3	23	77
p—CH_3	63	37
2,6—Dimetil	6	94
p — Br	>99	<1
p — CN	>99	<1
p — NO_2	>99	<1

Dacă X e un substituent atrăgător de electroni este favorizată migrarea fenilului, în timp ce substituenţii respingători de electroni favorizează migrarea arilului.

iii) *Scindarea de monoxid şi bioxid de sulf*

Spectrele de masă ale dialchil- şi diaril-sulfoxizilor (*48*) precum şi ale sulfonelor corespunzătoare (*49*) au pus în evidenţă existenţa unei transpoziţii cu scindare de monoxid respectiv bioxid de sulf. Aşa cum reiese din exemplele redate în tabelul 2—5, pentru ca această transpoziţie să aibă loc este necesar ca cel puţin unul din resturile R să fie un ciclu

$R-SO-R'$ (48) $R-SO_2-R'$ (49) $pR-C_6H_4-SO_2-NH-R'$ (50)

aromatic sau să conţină o dublă legătură.

Tabelul 2—5.

Intensitatea relativă a picurilor de transpoziţie $M-SO$ şi $M-SO_2$ în spectrele de masă ale cîtorva sulfoxizi şi sulfone

Compusul	Picul de transpoziţie	I%
$(CH_3)_2SO$	$M-SO$	0
$(nC_3H_7)_2SO$	$M-SO$	0
$CH_2-SO-CH=CH_2$	$M-SO$	10
$C_6H_5-SO-CH_3$	$M-SO$	5
$(C_6H_5)_2SO$	$M-SO$	64
$(CH_2)_2SO_2$	$M-SO_2$	0
$(i\cdot C_4H_9)_2SO_2$	$M-SO_2$	0
$C_6H_5-SO_2-CH_3$	$M-SO_2$	<1
$(C_6H_5)_2SO_2$	$M-SO_2$	2
$(p-CH_3C_6H_4)_2SO_2$	$M-SO_2$	1

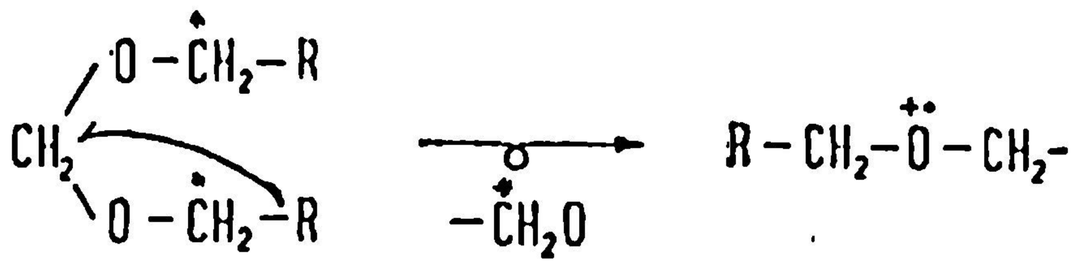
Se observă de asemenea că în cazul sulfoxizilor şi sulfonelor analoage, intensitatea relativă a ionilor $M-SO$ este mai pronunţată decît a ionilor $M-SO_2$.

O scindare a bioxidului de sulf a fost observată şi în cazul sulfonilamidelor (*50*).

iv) *Scindarea de formaldehidă*

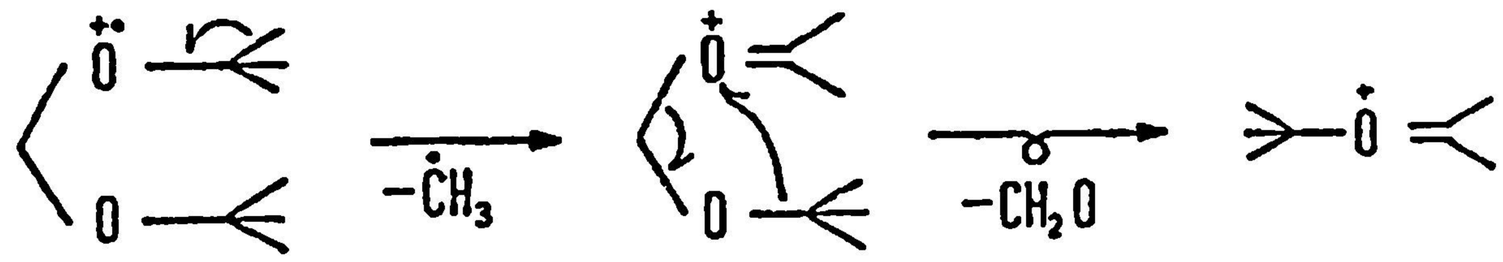
Transpoziţiile de schelet cu scindare de formaldehidă nu sînt prea numeroase. Ele au fost mai amănunţit studiate în cazul acetalilor formaldehidei. Acetalii cu alcoolii primari (*51*) prezintă picuri $M-CH_2O$ (*o*), care

în mod surprinzător indică pierderea unui atom de carbon din poziţia α a alcoolului.

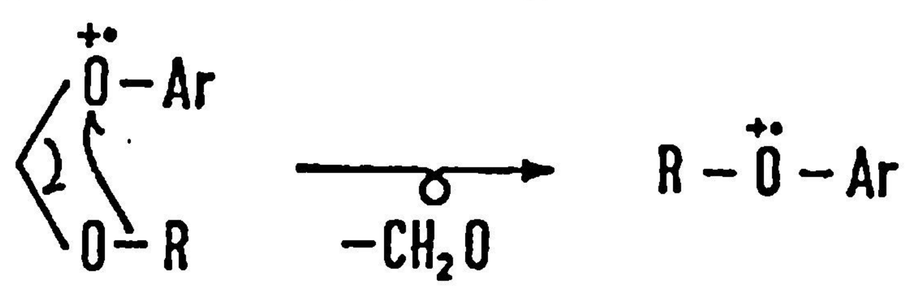


51 o

Acetalii alcoolilor secundari şi terţiari (*52*) se comportă asemănător dialchil-carbonaţilor (*45*), adică suferă mai întîi o scindare α şi apoi transpoziţia *52* → *p* → *q*. Alchil-aril-acetalii (*53*) pierd formaldehidă direct din ionul molecular în analogie perfectă cu eliminarea de CO_2 din carbonaţii corespunzători *46* unde grupa alchil migrează spre locul cel mai puternic pozitivat.



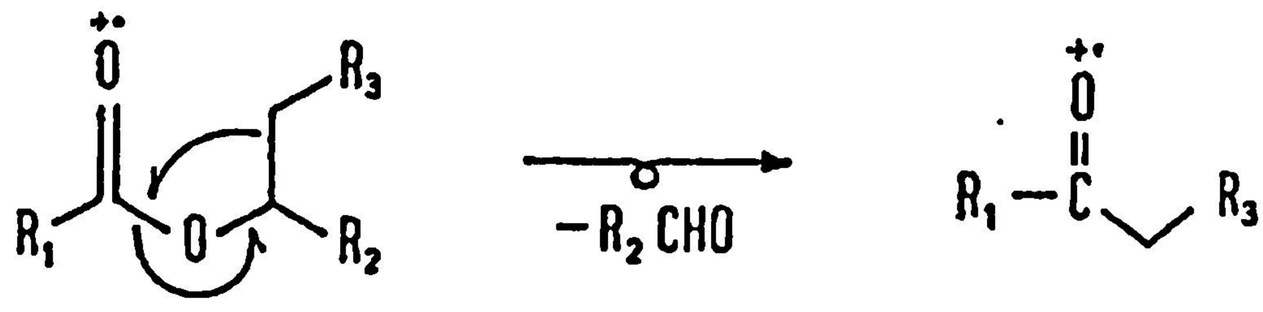
52 p q



53

Ditio-acetalii nu suferă această transpoziţie.

Studii cu derivaţi deuteraţi sau măsurători precise de masă au pus în evidenţă scindarea de formaldehidă (sau acetaldehidă) şi în cazul unor esteri (*54*, R_1, R_2, R_3=H, Alchil) unde, ca produs de transpoziţie se obţine ionul molecular al unei cetone (*r*).

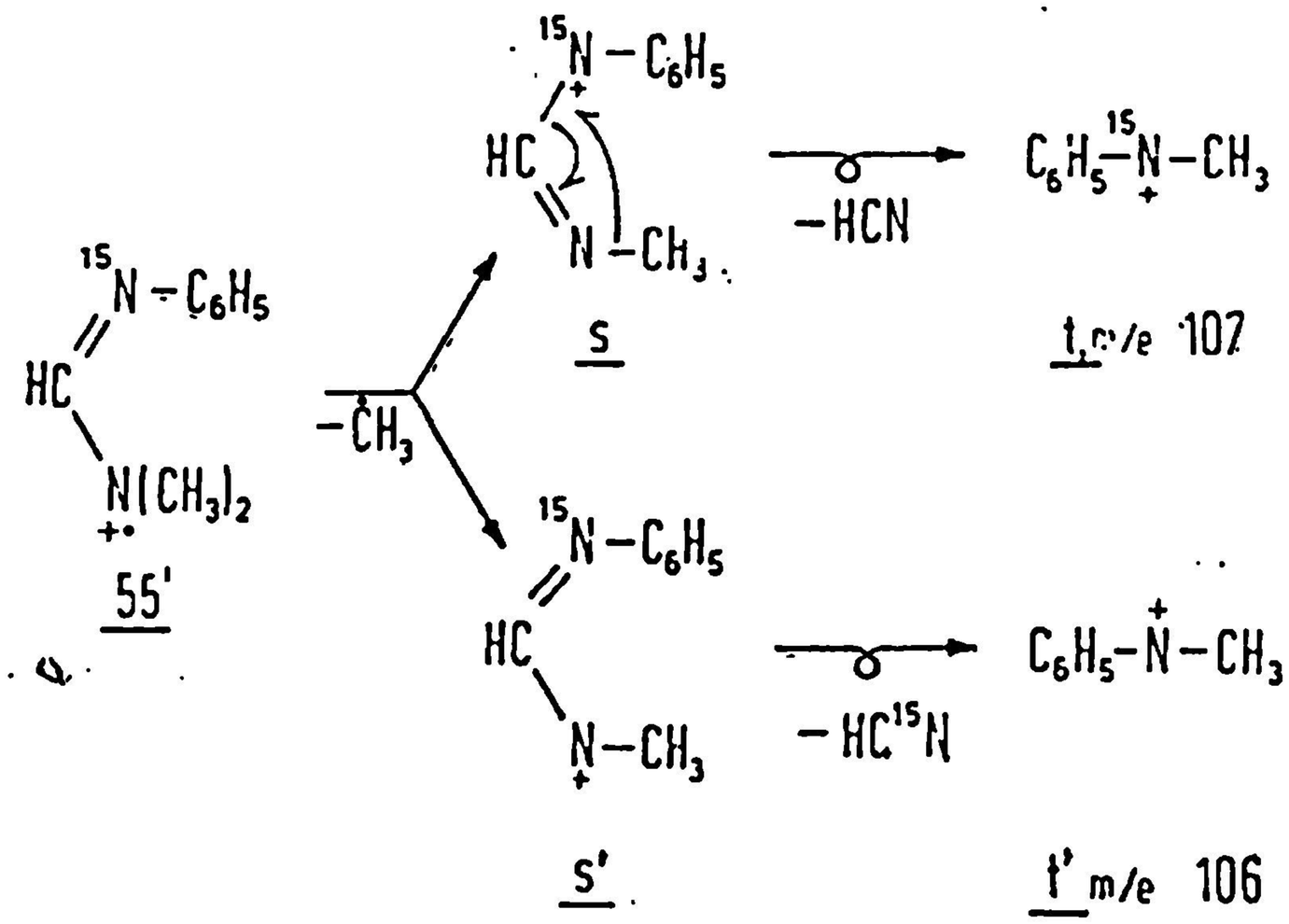


54 r

De remarcat că tioesterii nu scindează tioformaldehidă.

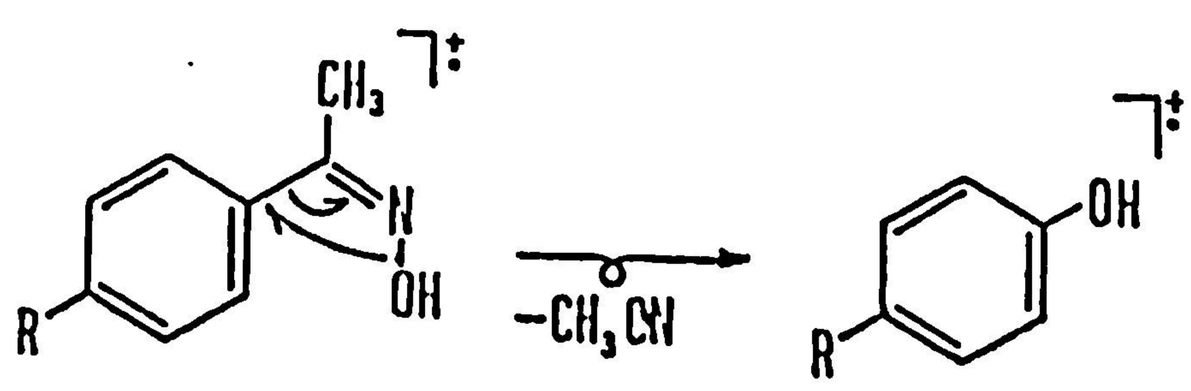
v) *Scindarea de acid cianhidric sau de nitrili*

O transpoziţie de schelet cu eliminare de acid cianhidric ca specie neutră a fost observată în spectrele unor amidine. În cazul *N,N*-dimetil-*N'*-fenil-formamidinei (*55*) şi a *N*-metil-*N,N'*-difenil-formamidinei (*56*), scindarea acidului cianhidric este precedată de eliminarea unui metil.

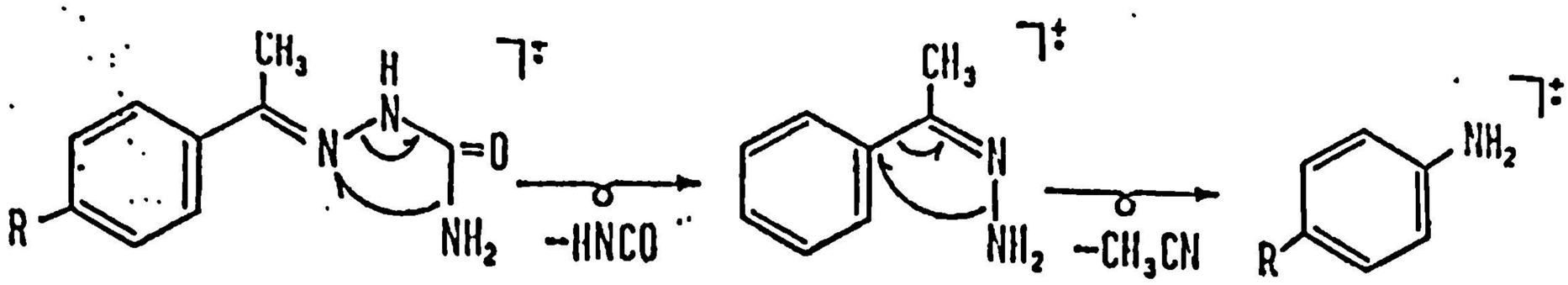


Prin marcare cu ^{15}N (*55'*) s-a demonstrat că eliminarea de HCN are loc atît cu migrarea metilului ($s \rightarrow t$) cît şi a fenilului ($s' \rightarrow t'$), spectrul de masă conţinînd picurile *m/e* 107 respectiv 106.

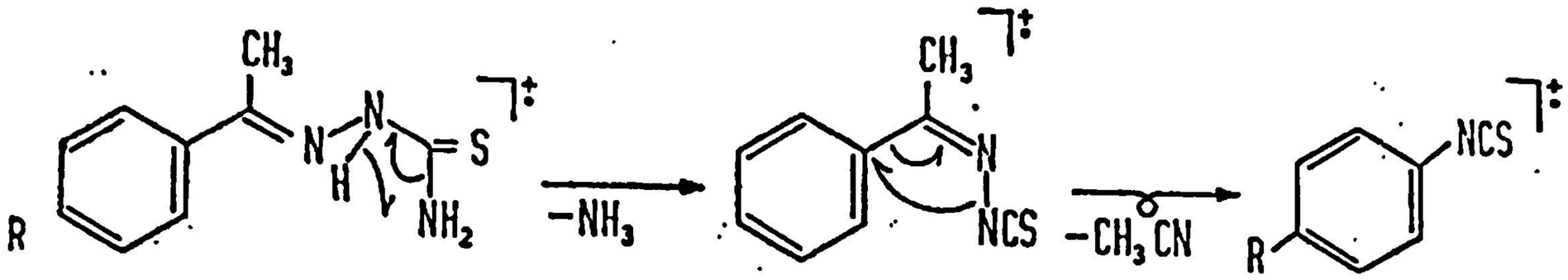
Oximele (*57*), semicarbazonele (*58*) şi tiosemicarbazonele (*59*) suferă fragmentări cu scindare de acetonitril şi migrare a grupării hidroxil, amino, respectiv sulfociau.



57 ; R = H, CH_3, OCH_3, Br, NO_2



58



59

Scindarea de acid cianhidric este caracteristică unui mare număr de substanţe ce conţin azot (vezi cîteva exemple la heterociclii cu azot).

vi) *Scindare de sulf*

Studii sistematice ale sulfurilor şi disulfurilor au arătat că sînt posibile numeroase transpoziţii de schelet cu scindare de sulf (Tabelul 2—6).

Tabelul 2—6.

Intensitatea relativă a picurilor de transpoziţie în spectrele de masă ale cîtorva sulfuri şi disulfuri

Compusul	Picul de transpoziţie	I%
$(CH_3)_2S$	$M-H_2S$	3
$H_3C-S-CH=CH_2$	$M-S$	4
	$M-HS$	95
$C_6H_5-S-CH_3$	$M-HS$	25
$(C_6H_5)_2S$	$M-S$	4
	$M-HS$	6
	$M-H_2S$	10
$(CH_3)_2S_2$	$M-S$	1,5
	$M-HS$	13
	$M-H_2S$	100
$C_6H_5-S-S-CH_3$	$M-S$	5
	$M-HS$	5
	$M-H_2S$	10
$(C_6H_5)_2S_2$	$M-S$	16
	$M-HS$	15
	$M-2S$	11

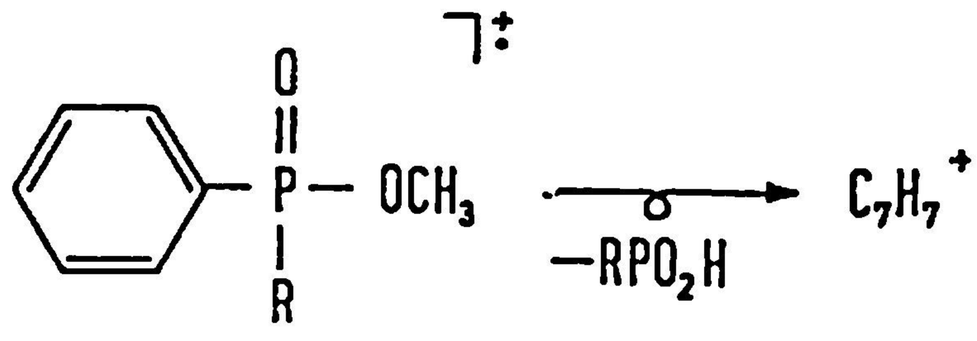
Scanned with OKEN Scanner

Ca şi în cazul transpoziţiilor ce decurg în scindare de bioxid de carbon se presupune că o condiţie necesară pentru ca transpoziţia să aibă loc într-o măsură mai însemnată, e existenţa unui centru nesaturat în moleculă. Lipsa picurilor de transpoziţie în spectrele de masă ale dialchilsulfurilor superioare poate fi considerată ca un argument al acestei presupuneri.

2.3.7.3. Alte transpoziţii de schelet

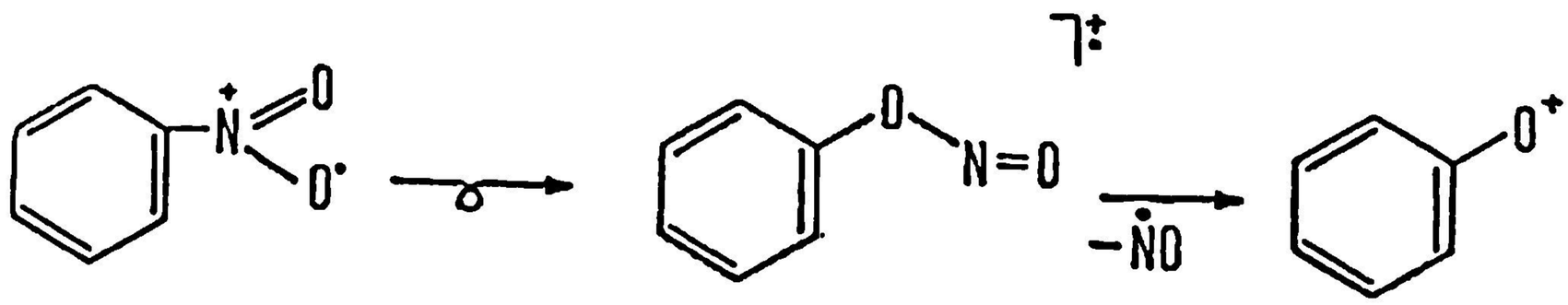
Sub această denumire ar putea fi înşiruit un mare număr de exemple. Vor fi menţionate doar două dintre acestea a căror generalitate este mai pronunţată.

Astfel alchil-aril-fosfonaţii (*60*) prezintă un pic relativ intens la *m/e* 91, explicat ca provenind dintr-o transpoziţie de tipul următor:



60 m/e 91 (20%)

Existenţa unui pic la *m/e* 93 în spectrul de masă al nitro-benzenului (*61*) se explică admiţînd că ionul molecular suferă înainte de fragmentare o izomerizare la fenil-nitrit (*62*).



61 62 m/e 93 (10%)

Nitroderivaţii alifatici nu suferă o asemenea transpoziţie.

*

O recapitulare a principalelor tipuri de fragmentare discutate în paginile anterioare este prezentată în anexa 4. Ea are drept scop înlesnirea găsirii unui anume tip de fragmentare atunci cînd acesta e indicat ca fiind caracteristic unei substanţe sau clase de substanţe.

2.4. IONI METASTABILI

Viteza de descompunere a ionilor de o anumită masă m_1, obţinuţi în spectrometrul de masă poate fi astfel încît o parte a acestor ioni ajung la colector fără descompunere, iar o altă parte se descompun imediat după formare în ioni de masă m_2 şi un fragment neutru n

$$m_1^+ \rightarrow m_2^+ + n.$$

În ambele cazuri, ionii vor fi înregistraţi în spectru la m_1/e şi respectiv m_2/e. Există însă şi o a treia categorie de ioni cu perioadă de înjumătăţire intermediară ($\sim 10^{-5}$ sec.) care sînt accelerați la început ca ioni cu masa m_1, însă în timpul zborului lor spre analizator se descompun în ioni cu masă m_2. Aceşti ioni de stabilitate intermediară se numesc *ioni metastabili*, iar fragmentările ce au loc în timpul zborului ionilor de la sursa de ioni spre analizator sînt cunoscute sub numele de *tranziţii metastabile* (Se notează de obicei cu $\xrightarrow{*}$).

Energia cinetică a ionilor de masă m_2 formaţi în tranziţiile metastabile este mai scăzută decît a ionilor de aceeaşi masă formaţi în camera de ionizare înainte de accelerare. Ca atare, momentul ionilor metastabili va fi mai mic, iar ei vor fi deviaţi mai puternic şi înregistraţi la o masă mai mică ca m_2 (vezi şi relaţiile 1—3 şi 1—6). Masa aparentă la care se înregistrează ionii metastabili se notează cu m^* şi este legată de masa ionilor m_1 şi m_2 prin relaţia 2—6.

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \qquad (2—6)$$

Spectrul de masă prezentat în figura 2—20 conţine cîteva picuri mai plate situate la valori m/e fracţionare. Aceste picuri corespund tranziţiilor metastabile şi se numesc prin analogie *„picuri metastabile"*. Denumirea este, desigur, improprie deoarece picurile nu pot fi metastabile ci numai ionii care le generează.

Cu alte cuvinte, în cazul unei specii de ioni de masă m_1, spectrul de masă indică faptul că o parte a acestora sînt stabili (pic la m_1/e), altă parte se descompune încă în sursa de ioni într-un fragment neutru şi ioni de

Scanned with OKEN Scanner

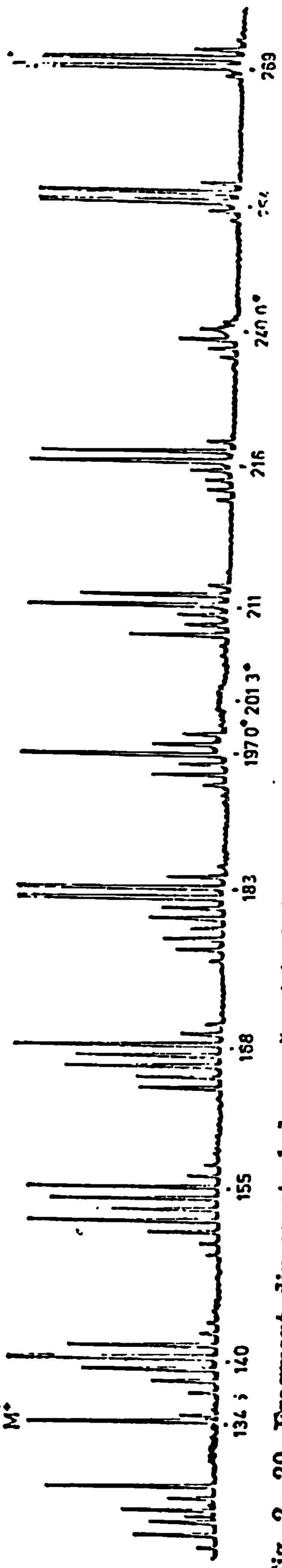


Fig. 2—20. Fragment din spectrul de masă original al 1,2,3-trimetoxi-acridinei (63) înregistrat cu un spectrometru de masă CH—7.

masă m_2 (pic la m_2/e) şi în fine o a treia parte a ionilor au stabilitate intermediară descompunîndu-se în zbor (pic metastabil la m^*). S-a constatat că numai acei ioni care se descompun în regiunea liberă de cîmp ce precede analizatorul magnetic sînt înregistraţi ca metastabili. În plus, pentru apariţia picului metastabil e necesar ca abundenţa ionilor m_1 şi m_2 să fie considerabilă. Oricum, însă intensitatea picurilor metastabile nu depăşeşte decît în rare cazuri 2—3%.

Ca urmare a existenţei relaţiei 2—6 între ionii implicaţi într-o tranziţie metastabilă, picurile metastabile sînt foarte importante în analiza spectrelor. E de remarcat însă că relaţia 2—6 reprezintă o singură ecuaţie cu două necunoscute (m_1 şi m_2), admiţînd astfel în mod teoretic o infinitate de soluţii. În practică, numărul soluţiilor este limitat cel puţin la numerele întregi, întrucît masele ionilor nu pot fi fracţionare. Pentru a stabili care dintre ionii indicaţi de spectru sînt implicaţi într-o anumită tranziţie metastabilă, se iau pe rînd perechi de mase ca m_1 şi m_2 şi se introduc în relaţia 2—6, pînă ce se găseşte acea pereche pentru care valoarea calculată pentru m^* coincide în limitele experimentale cu cea observată. Această operaţie, destul de anevoioasă în aparenţă, este uşurată de următoarele considerente. În primul rînd m_1 şi m_2 nu pot fi orice numere întregi întrucît fragmentările improbabile ca de exemplu $M-3$ la $M-14$ şi $M-21$ la $M-25$ sînt excluse. În al doilea rînd, e de menţionat faptul că Beynon a alcătuit tabele în care sînt redate toate tranziţiile $m_1 \rightarrow m_2$ posibile pentru acelaşi m^* la valori ale acestuia cuprinse între 1 şi 500 şi $m_1 \leqslant 500$. Mai jos se redă un fragment din acest tabel. Dintre multiplele posibilităţi pentru un acelaşi m^* observat se alege din tabel acea tranziţie a cărui m^* calculat se apropie cel mai mult de valoarea

Scanned with OKEN Scanner

observată şi pentru care există în spectrul de masă picurile corespunzătoare.

Tabelul 2—7.

Fragment din tabelul de tranziţii metastabile întocmit de Beynon

m^*	m_1	m_2
201,05	478	310
201,07	277	236
201,07	344	263
201,08	481	311
201,09	254	226
201,09	424	292
201,10	232	216
201,10	331	258
201,12	211	206
201,12	484	312
201,13	284	239
201,13	376	275
201,14	263	230
201,14	296	244
201,14	387	279
201,14	401	284
201,14	421	291

Aşa de exemplu, pentru metastabilul observat $m^* = 201{,}3$ din fig. 2—20 sînt posibile mai multe tranziţii $m_1 \rightarrow m_2$, însă singura care e susţinută de existenţa picurilor în spectru este $254 \rightarrow 226$ şi a cărei valoare calculată este 201,09.

O altă facilitare a modului de stabilire a tranziţiilor metastabile e sugerată tot de Beynon prin logaritmarea relaţiei 2—6.

$$\log m_1 + \log m^* = 2 \log m_2 \qquad (2—7)$$

sau

$$\frac{\log m_1 + \log m^*}{2} = \log m_2 \qquad (2—8)$$

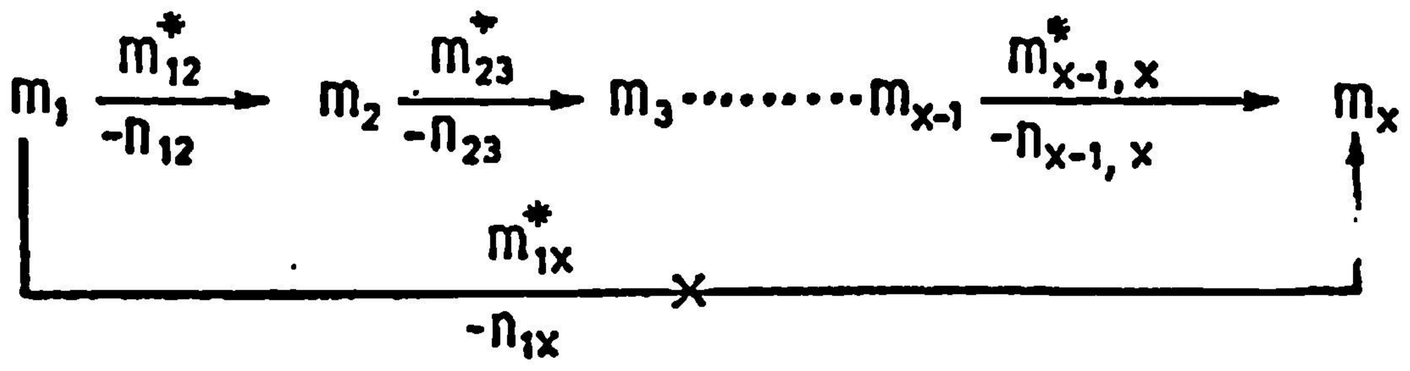
Din relaţia 2—8 rezultă că $\log m_2$ este media logaritmilor lui m_1 şi m^*. Dispunînd echidistant scările logaritmice ale maselor m_1, m_2 şi m^*, orice dreaptă care intersectează cele 3 scări va trece prin puncte ce satisfac ecuaţia 2—6. În acest fel se pot realiza nomograme pentru diverse intervale de valori, care sînt foarte practice pentru aprecierea aproximativă a tranziţiilor metastabile (vezi anexa 2).

Aşa cum s-a menţionat anterior (§ 1.3.2.1) distanţa dintre picurile succesive ale unui spectru de masă descreşte logaritmic cu creşterea masei.

Scanned with OKEN Scanner

Ionii m^*, m_2 şi m_1 sînt înregistraţi în ordinea crescătoare a masei. Datorită relaţiei logaritmice care există între aceşti ioni, distanţa $m^* \rightarrow m_2$ de pe spectru este aceeaşi cu distanţa $m_2 \rightarrow m_1$ (cu o eroare de 1—2 mm), aşa încît cu ajutorul unei rigle obişnuite sau un compas se pot stabili cu multă uşurinţă tranziţiile metastabile (în special în cazul spectrelor cu un număr mai redus de picuri). În acest caz, ca dealtfel şi în cazul folosirii nomogramelor, e necesar ca în urma stabilirii tranziţiei metastabile să se calculeze m^* cu ajutorul relaţiei 2—6 şi să se compare cu valoarea lui m^* găsită prin una din aceste metode.

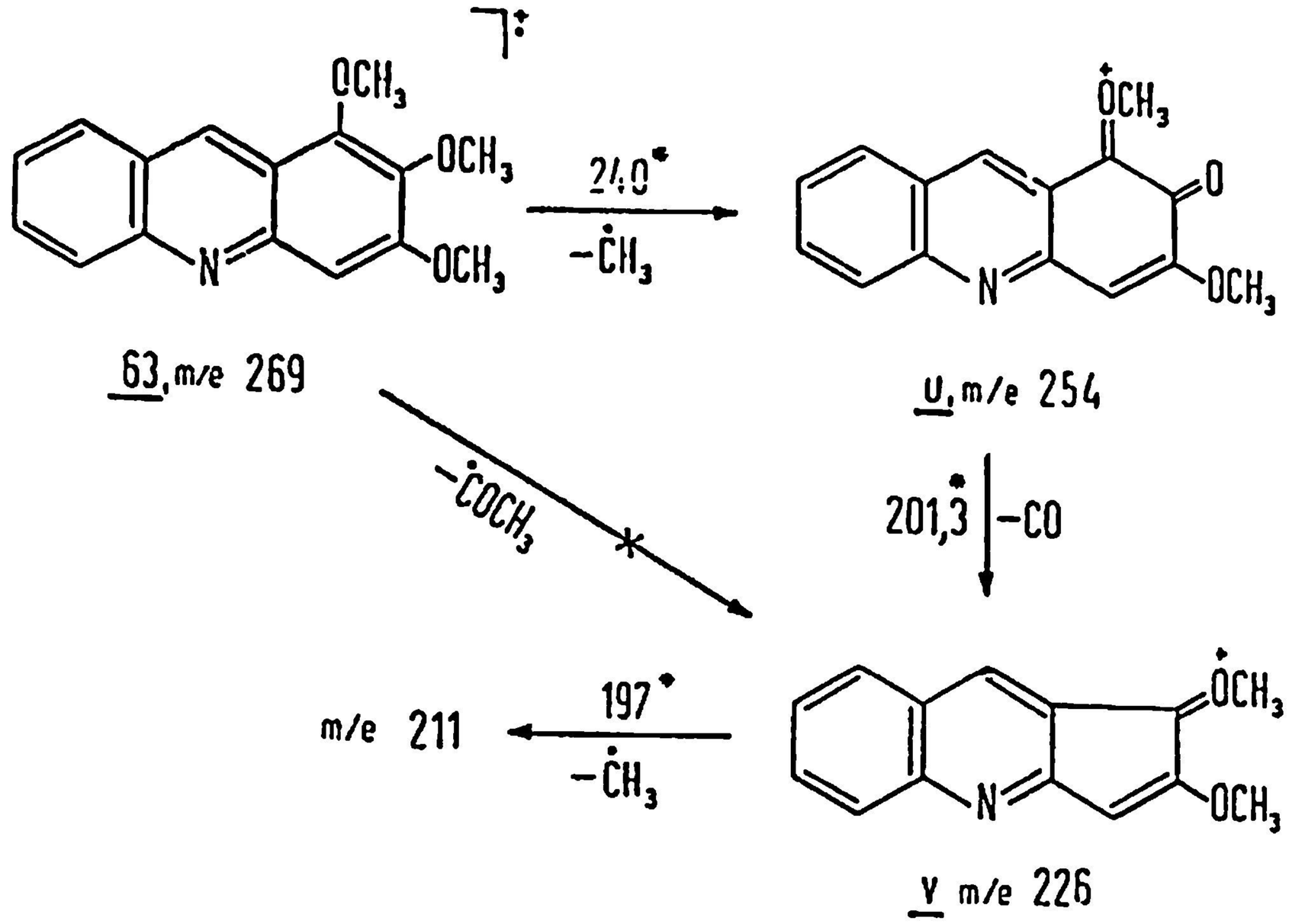
Dacă valoarea m^* calculată corespunde cu valoarea m^* observată, există un mare grad de probabilitate să se afirme că ionii m_2 provin din m_1, prin eliminarea unui fragment neutru într-o singură etapă. Ionii m_2 pot suferi la rîndul lor fragmentări secundare în ionii m_3, aceştia în ionii m_4, ... etc. Existenţa picurilor metastabile m^*_{12}, m^*_{23} ... corespunzătoare tranziţiilor $m_1 \rightarrow m_2$, $m_2 \rightarrow m_3$, ... etc. pe de o parte, şi absenţa unui pic metastabil m^*_{1x} pentru tranziţia $m_1 \rightarrow m_x$ pe de altă parte, sugerează, în primul rînd mersul procesului de fragmentare etapă de etapă, originea fiecărui ion, iar în al doilea rînd, indică masa fragmentelor neutre n_{12}, n_{23} ... $n_{x-1,x}$ ce se elimină.



Aşa de exemplu, în spectrul de masă al 1,2,3-trimetoxiacridinei (*63*) (fig. 2—20) cele 3 picuri metastabile corespund următoarelor tranziţii:

Tranziţia	m^* calculat	m^* observat
$269^{+\cdot} \rightarrow 254^+ + 15^\bullet$	$\frac{254^2}{269} = 239{,}8$	240
$254^+ \rightarrow 226^+ + 28$	$\frac{226^2}{254} = 201{,}1$	201,3
$226^+ \rightarrow 211^{+\cdot} + 15^\bullet$	$\frac{211^2}{226} = 197$	197

Scanned with OKEN Scanner



Dacă pentru proveniența ionului *u* nu există altă posibilitate decît eliminarea din ionul molecular a unui radical metil (15 um) ionul *v* poate proveni teoretic fie din *u* prin eliminare de oxid de carbon (28 um), fie din *63* prin eliminarea unui radical acetil (43 um). Existența picului metastabil la *m/e* 201,3 (*u* → *v*) și absența unui metastabil la $\frac{226^2}{269} = 189{,}5$ (*63* → *v*), indică drept posibilă numai prima alternativă.

Datorită intensității reduse a picurilor metastabile și a formei lor plate, observarea și respectiv determinarea precisă a poziției acestora pe un spectru înregistrat în condiții standard se face, în multe cazuri, cu destulă greutate. Pentru a observa mai ușor picurile metastabile, în special în cazurile cînd ele sînt acoperite de picurile normale, spectrele de masă se înregistrează în condiții mai deosebite. Așa de exemplu, prin scăderea potențialului accelerator ionii petrec o perioadă de timp mai lungă în sursa de ioni și ca urmare va fi afectat numărul ionilor ce se descompun în zbor, responsabili pentru picurile metastabile.

Prin amplificarea curentului receptorului crește mult intensitatea picurilor metastabile.

Deosebit de clar se observă picurile metastabile dacă concomitent cu spectrul normal se înregistrează și un spectru în care intensitățile tuturor picurilor (atît normale cît și metastabile) sînt reprezentate logaritmic (Fig. 2—21).

Scanned with OKEN Scanner

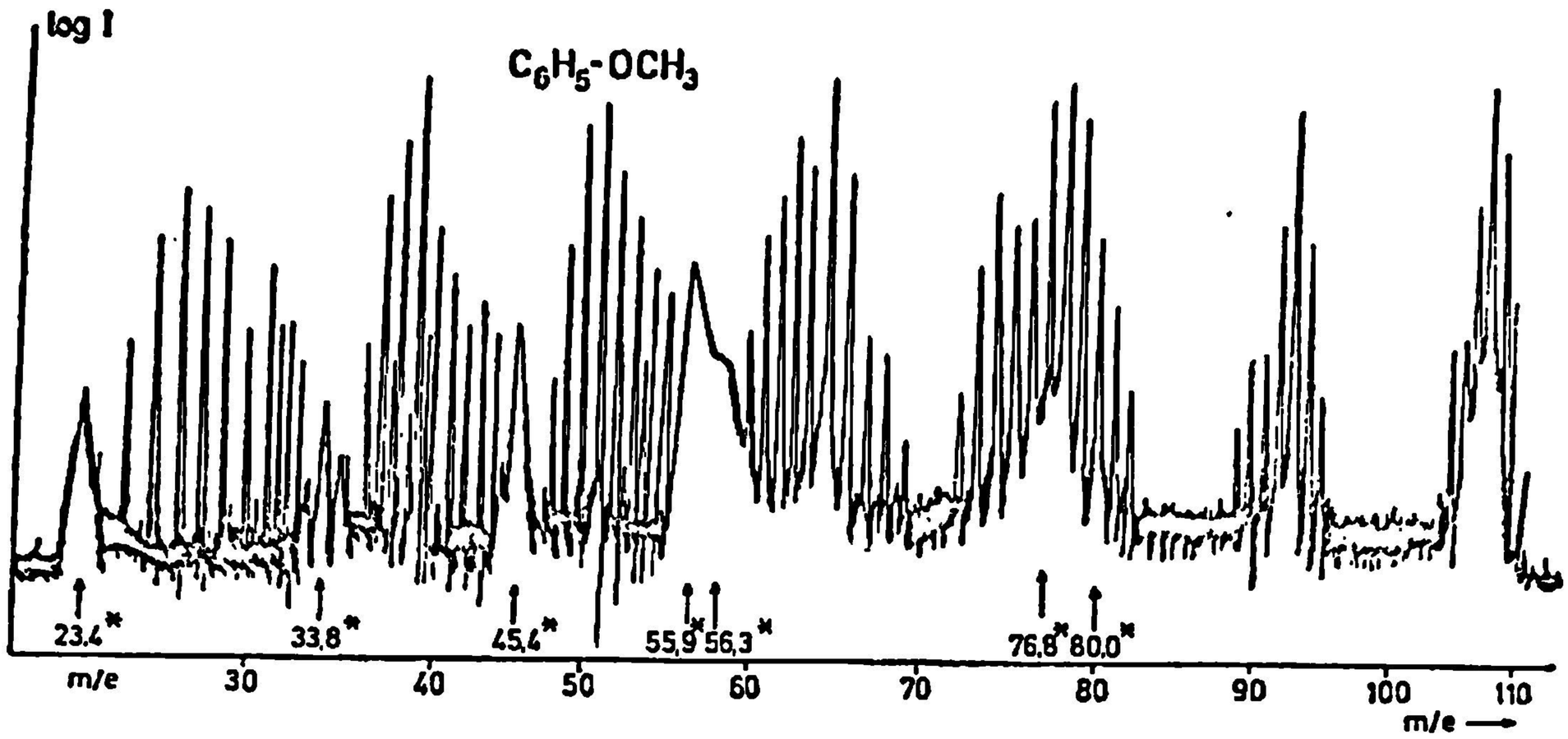


Fig. 2—21. Spectrul de masă al metil-fenil-eterului înregistrat cu transfer logaritmic.

2.5. IONI CU SARCINĂ MULTIPLĂ

Prin ciocnirea unei molecule cu electroni de energie suficient de ridicată (de regulă peste 30 eV) e posibil ca mai mulţi electroni să fie smulşi concomitent, formîndu-se astfel un ion molecular cu sarcina multiplă.

$$AB + e^- \longrightarrow AB^{n+} + (n+1)\,e^-$$

De regulă, numărul n al sarcinilor pozitive este mai mare decît trei numai în cazuri foarte rare. Destul de des se întîlnesc însă ioni moleculari sau fragmente cu sarcina dublă. Este cazul substanţelor ce conţin cicluri aromatice, duble legături conjugate sau heteroatomi care, pe de o parte se ionizează uşor datorită prezenţei electronilor π sau p, iar pe de altă parte au capacitate mare de stabilizare a sarcinii pozitive formate. Hidrocarburile alifatice, de exemplu, neavînd asemenea caracteristici structurale nu prezintă ioni cu sarcină dublă.

S-a menţionat că în spectrometrul de masă ionii sînt înregistraţi în funcţie de raportul masă/sarcină (m/e). În cazul ionilor de sarcină unitară ($e = 1$) acest raport reprezintă însăşi masa ionului înregistrat. Dacă sarcina ionului este multiplă ($n = 2, 3 \ldots$) el va fi înregistrat la 1/2, 1/3,.. din masa aceluiaşi ion cu sarcină unitară. Ca urmare, dacă masa m a ionului cu sarcină unitară este o mărime impară, ionul cu sarcină dublă va

fi reprezentat printr-un pic situat la jumătatea distanței dintre marcajele succesive $\frac{m-1}{2}$ și $\frac{m+1}{2}$ de pe scara maselor. Astfel ionul molecular cu sarcină dublă al trimetoxi-acridinei (*63*) ($M = 269$) apare în spectru (fig. 2—20) la $\frac{269}{2} = 134{,}5$. Ținînd cont de regula azotului, este de observat că toate substanțele ce conțin un număr impar de atomi de azot în moleculă au ionul molecular cu sarcină dublă reprezentat printr-un pic situat la o valoare terminată în 0,5.

Dacă masa m a ionului cu sarcină unitară este o mărime pară, picul corespunzător ionului cu sarcină dublă este situat la valori întregi pe scara maselor, putînd fi ușor confundat cu un pic obișnuit. Există însă un indiciu sigur care permite să se stabilească cu precizie dacă un pic de la o valoare întreagă a masei este datorat unui ion cu sarcină dublă de masă pară și anume, prezența unui pic puțin intens situat cu o jumătate de unitate de masă mai sus (vezi de exemplu m/e 127,5 în fig. 2—20). Acest pic se datorește prezenței izotopului ^{13}C în ionii cu sarcină dublă. Din înălțimea acestui pic se poate calcula (vezi § 2.2.3) ce fracțiune din înălțimea picului de la masa întreagă corespunde ionului cu sarcină dublă.

Picurile ce reprezintă ionii cu sarcină multiplă nu au o importanță deosebită în interpretarea spectrelor de masă. Totuși, prezența lor arată că substanța măsurată este de natură aromatică, nesaturată, sau conține cel puțin un heteroatom în moleculă. Apoi, sînt cazuri în care la valori m/e ridicate, fondul spectrului e atît de pronunțat încît nu se mai poate pune în evidență ionul molecular. Existența unui pic corespunzător ionului molecular cu sarcină dublă permite determinarea greutății moleculare a probei în cauză, pe această cale.

2.6. ALTE TIPURI DE IONI

2.6.1. Ioni de coliziune

Așa cum s-a arătat în § 1.1.2 majoritatea ionilor dintr-un spectru de masă sînt formați în procese unimoleculare, iar abundența lor este direct proporțională cu presiunea din camera de ionizare. Examinînd spectrele de masă ale diferitelor clase de substanțe s-a observat că în anumite cazuri apar picuri (de intensități reduse) la mase mai mari decît ionul molecular. Aceste picuri au în plus proprietatea de a-și modifica intensitatea în funcție de presiune, mult mai pronunțat ca restul picurilor, fapt ce permite diferențierea lor de picurile normale ale probei sau ale unor impurități mai grele decît proba.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste picuri se datoresc unui alt tip de ioni formaţi în camera de ionizare prin ciocnirea (coliziunea) unui ion cu o moleculă încă neionizată şi poartă denumirea de *ioni de coliziune* (vezi şi relaţia 2—4).

Cei mai comuni ioni de coliziune, ca dealtfel şi cei mai intenşi, sînt ionii de tipul $(M + H)^+$. Formarea, recunoaşterea şi aplicaţiile acestora în stabilirea greutăţii moleculare au fost discutate în § 2.2.2.5.

Studierea ionilor de coliziune ai esterilor este adesea de mare importanţă în stabilirea structurii acestora. Astfel, în cazul esterilor alifatici $RCOOR'$ au fost observaţi ioni de forma $(RCOOR' + RCO)^+$. Făcînd diferenţa dintre masa acestui ion de coliziune şi masa ionului molecular (dacă acesta poate fi pus în evidenţă) se obţine masa radicalului RCO şi de aci, scăzînd 28 (CO), se determină R. Cunoscînd masa lui R se poate afla cu uşurinţă R' şi deci se poate stabili natura esterului.

Aşa de exemplu, spectrul de masă al unui ester prezintă un pic molecular la *m/e* 88 şi un pic datorat unui ion de coliziune la *m/e* 117. Din diferenţa 117—88 se obţine $RCO = 29$, adică R este hidrogen. Se stabileşte în acest fel că esterul respectiv este un formiat. Făcînd acum diferenţa dintre masa ionului molecular (88) şi partea cunoscută a moleculei ($HCOO = 45$) se capătă pentru R' masa 43, indicînd radicalul propil (sau izopropil). Esterul în cauză este deci formiatul de propil.

În cazul unui amestec de formiaţi şi acetaţi, e posibil să fie puse în evidenţă picurile corespunzătoare ionilor $(M_F + HCO)^+$, $(M_A + CH_3CO)^+$, $(M_F + CH_3CO)^+$ şi $(M_A + HCO)^+$ unde M_F şi M_A sînt ionii moleculari ai formiatului respectiv ai acetatului în cauză.

Picuri similare pot apare şi în spectrele altor amestecuri de esteri şi nitrili sau esteri şi cetone.

2.6.2. Ioni negativi

Tipurile de ioni menţionate pînă acum au ca trăsătură comună sarcina pozitivă. Alături de ionii pozitivi, sub impactul electronic iau naştere însă şi ioni negativi, a căror formare poate avea loc pe următoarele căi:

a) captura electronului prin rezonanţă,

$$AB + e \rightarrow AB^-$$

b) captura electronului prin rezonanţă disociativă,

$$AB + e \rightarrow A + B^-$$

c) formarea perechilor de ioni,

$$AB + e \rightarrow A^+ + B^- + e$$

Aşa cum s-a arătat în § 1.2.2 ionii negativi formaţi în camera de ionizare sînt atraşi de o electrodă pozitivă, neutralizaţi şi evacuaţi cu ajutorul pompelor de vid. Cu alte cuvinte în timp ce toate celelalte tipuri de ioni putcau fi puse în evidenţă în spectrul de masă, ionii negativi trec neobservaţi. Pentru înregistrarea lor este necesar, în principiu, să se inverseze semnul potenţialelor din spectrometrul de masă destinat ionilor pozitivi. În practică însă, apar dificultăţi legate de randamentul scăzut al ionilor negativi ($\sim 10^{-4}$ din randamentul ionilor pozitivi). Din această cauză, pentru înregistrarea unui spectru e necesară o cantitate mai mare de probă cu o tensiune de vapori suficient de ridicată.

Deşi spectrele de masă ale ionilor negativi îşi găsesc aplicaţii în stabilirea structurii compuşilor organici, tratarea lor depăşeşte cadrul acestei lucrări (pentru detaliu vezi bibliografia 19).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 3

SPECTRELE DE MASĂ ALE CÎTORVA CLASE DE SUBSTANŢE. CARACTERISTICI PRINCIPALE

În § 2.3 s-au prezentat tipurile generale de fragmentare suferite de moleculele organice sub impactul electronic, dîndu-se exemple din diferite clase de substanţe. Însă, aşa cum se va vedea din cele ce urmează, o anumită specie de molecule organice poate să sufere, în funcţie de structura acestora, mai multe tipuri de fragmentări, care împreună caracterizează comportarea substanţei respective în spectrometrul de masă. Acesta este principalul motiv pentru care s-a considerat că într-o lucrare cu caracter introductiv este absolut necesar ca pe lîngă descrierea tipurilor de fragmentări să se prezinte pe clase de substanţe principalele aspecte rezultate din studiul spectrelor de masă.

În încercarea de a reda clasele de substanţe grupate după asemănările lor de comportare în spectrometria de masă, acestea sînt descrise într-o ordine puţin deosebită de cea adoptată într-un curs de chimie organică. De asemenea, compuşii aromatici sînt trataţi separat.

Pentru redarea modului de fragmentare al moleculelor unei clase de substanţe într-o formă cît mai concisă, se va indica pe cît posibil numai tipul de fragmentare S_1, S_2 ... T_1, T_2 ... etc. (vezi anexa 4)

3.1. HIDROCARBURI

Volatilitatea pronunţată a hidrocarburilor a permis ca spectrele lor de masă să fie foarte mult studiate. Înainte de descoperirea cromatografiei gazoase, spectrometria de masă constituia cea mai bună metodă de analiză cantitativă a hidrocarburilor.

Numeroasele spectre de masă colecţionate arată că hidrocarburile prezintă sub impactul electronic fragmentări caracteristice, reproductibile, însă foarte greu de corelat cu structura unei anumite molecule. Această fragmentare *nespecifică* e generată cel puţin de doi factori şi anume:

i) Diferenţele mici dintre tăria diferitelor legături C—C fac ca fragmentarea să aibă loc cu probabilitate aproape egală la fiecare dintre acestea,

Scanned with OKEN Scanner

fapt ce duce la formarea unui număr foarte mare de fragmente (vezi şi § 2.3.3.1).

ii) Atît ionul molecular cît şi ionii de fragmentare suferă una sau mai multe transpoziţii de schelet nespecifice.

Deşi, din aceste motive, fragmentarea hidrocarburilor prezintă o mai mică importanţă pentru chimiştii organicieni, în cele ce urmează se vor menţiona totuşi cîteva caracteristici ale spectrelor lor de masă în vederea interpretării acestora cu mai multă uşurinţă.

3.1.1. Hidrocarburi alifatice

3.1.1.1. Compuşi saturaţi liniari

În fig. 1—14*a* este redat un spectru de masă tipic pentru hidrocarburile saturate liniare, din care se desprind următoarele:

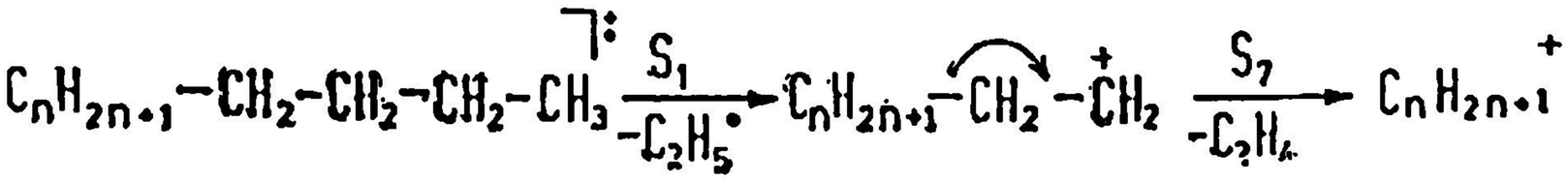
i) Prezenţa picului molecular. Intensitatea sa scade foarte mult cu creşterea temperaturii (fig. 1—14*b*). Explicaţia acestui fapt constă în aceea că excesul de energie termică cedat ionilor moleculari prin ciocnirea lor cu pereţii calzi ai sursei de ioni este de acelaşi ordin de mărime cu excesul de energie transferat de fasciculul electronic de 70 eV, fiind astfel suficient pentru ruperea legăturii C—C. De aceea pentru obţinerea unor picuri moleculare cît mai intense e indicat ca mai degrabă să se lucreze cu surse mai reci şi cu energia fasciculului obişnuită (70 eV) decît să se ridice temperatura şi să se scadă energia electronilor.

ii) Intensitatea picurilor descreşte odată cu creşterea maselor ionilor corespunzători. Această regularitate se datoreşte faptului că stabilitatea unor asemenea ioni ce posedă aceeaşi structură (lanţuri liniare) este funcţie de lungimea lanţului. Cu cît lanţul este mai lung probabilitatea fragmentărilor secundare creşte şi invers.

iii) Picurile sînt grupate în tripleţi distanţaţi cu 14 um (CH_2) ale căror valori *m/e* sînt date de formulele generale C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n+1} şi sînt situate respectiv la *m/e* 27, 28, 29, *m/e* 41, 42, 43, *m/e* 55, 56, 57, *m/e* 69, 70, 71 ş.a.m.d.

Formarea ionilor corespunzători acestor picuri are loc în felul următor:

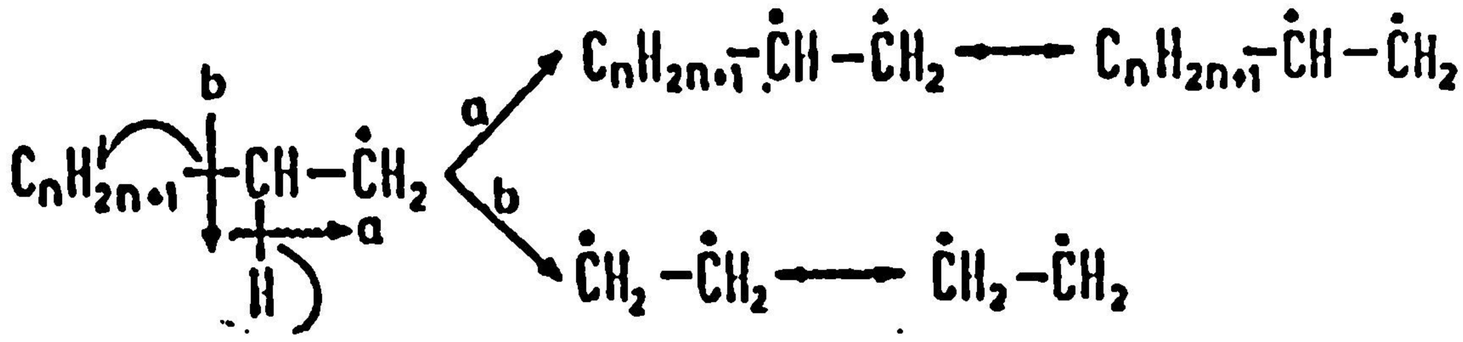
Ionii C_nH_{2n+1} apar în urma unei fragmentări S_1 a ionilor moleculari sau a unei fragmentări S_7 a ionilor rezultaţi din fragmentarea S_1.



Eliminarea unui atom de hidrogen (procesul *a*) sau a unui radical alchil din ionii $C_nH_{2n+1}^+$ (procesul *b*), deşi mai puţin favorizată energetic ca eli-

Scanned with OKEN Scanner

minarea etenei de exemplu, are loc totuşi într-o măsură destul de însemnată. Se formează astfel radical-ioni



cu formula generală $C_nH_{2n}^{+\cdot}$ a căror sarcină pozitivă este stabilizată prin rezonanţă. Ionii cu formula $C_nH_{2n-1}^{+}$ iau naştere prin eliminarea unei molecule de hidrogen din ionii $C_nH_{2n+1}^{+}$. Acest fapt e confirmat de prezenţa picurilor metastabile.

iv) Deoarece transpoziţia ionilor carboniu necesită puţină energie, ionii primari cu formulele amintite mai sus se stabilizează sub forma ionilor secundari sau terţiari. Aşa de exemplu, ionii *m/e* 43 şi *m/e* 57 sînt stabilizaţi sub forma cationilor izopropil $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$ şi izobutil $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_3$.

Aşa stînd lucrurile, apare clar, de ce e imposibil ca pe baza spectrului de masă să se definească structura ionilor ce apar la fragmentarea hidrocarburilor liniare.

Numeroase dovezi ale existenţei transpoziţiilor în seria hidrocarburilor alifatice liniare au fost aduse studiind spectrele de masă ale produşilor marcaţi cu deuteriu sau ^{13}C.

O imagine comparativă asupra spectrelor de masă a primilor 10 termeni ai seriei hidrocarburilor saturate liniare e redată în fig. 3—1.

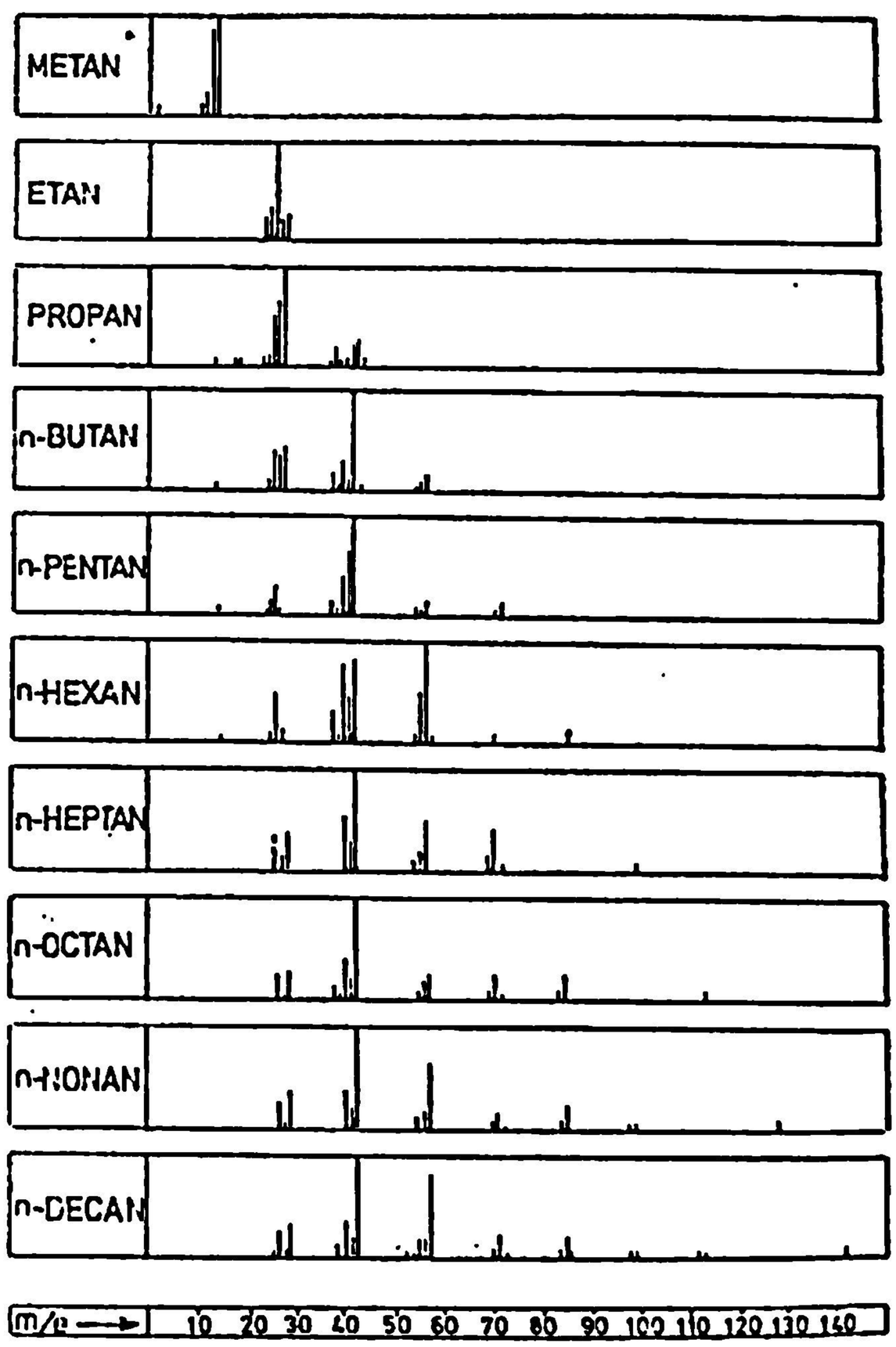


Fig. 3—1. Spectrele de masă ale hidrocarburilor saturate liniare C_1 — C_{10}.

3.1.1.2. Compuşi saturaţi ramificaţi

Spectrele de masă ale hidrocarburilor saturate cu catena ramificată se deosebesc esenţial de cele ale analogilor liniari ca urmare a tendinţei mai pronunţate de fragmentare a celor dintîi la nivelul atomilor de carbon terţiari sau cuaternari (vezi explicaţia şi un exemplu comparativ în § 2.2.1).

Din acest fapt rezultă două caracteristici ale spectrelor de masă:

i) Picul molecular e mai puţin intens în comparaţie cu analogii liniari (vezi fig. 2—2*c* şi 2—2*d*).

ii) Ionii secundari şi terţiari obţinuţi în urma fragmentării fiind mai stabili, vor fi indicaţi în spectre prin picuri foarte intense, fapt deosebit de important întrucît astfel se obţin indicaţii asupra locului ramificării (vezi § 2.3.3.1 şi fig. 2—9*b*) şi deci implicit asupra structurii moleculei.

3.1.1.3. Compuşi nesaturaţi

i) Electronii π ai dublei legături stabilizează mai bine sarcina pozitivă a ionului molecular ceea ce face ca acesta din urmă să fie mai abundent ca în cazul analogilor saturaţi. Acestă regulă nu se aplică în cazul olefinelor cu mai mult de 6 atomi de carbon (vezi fig. 3—1 şi 3—2).

ii) Aşa cum s-a arătat în § 2.3.3.3. dubla legătură migrează în ionul

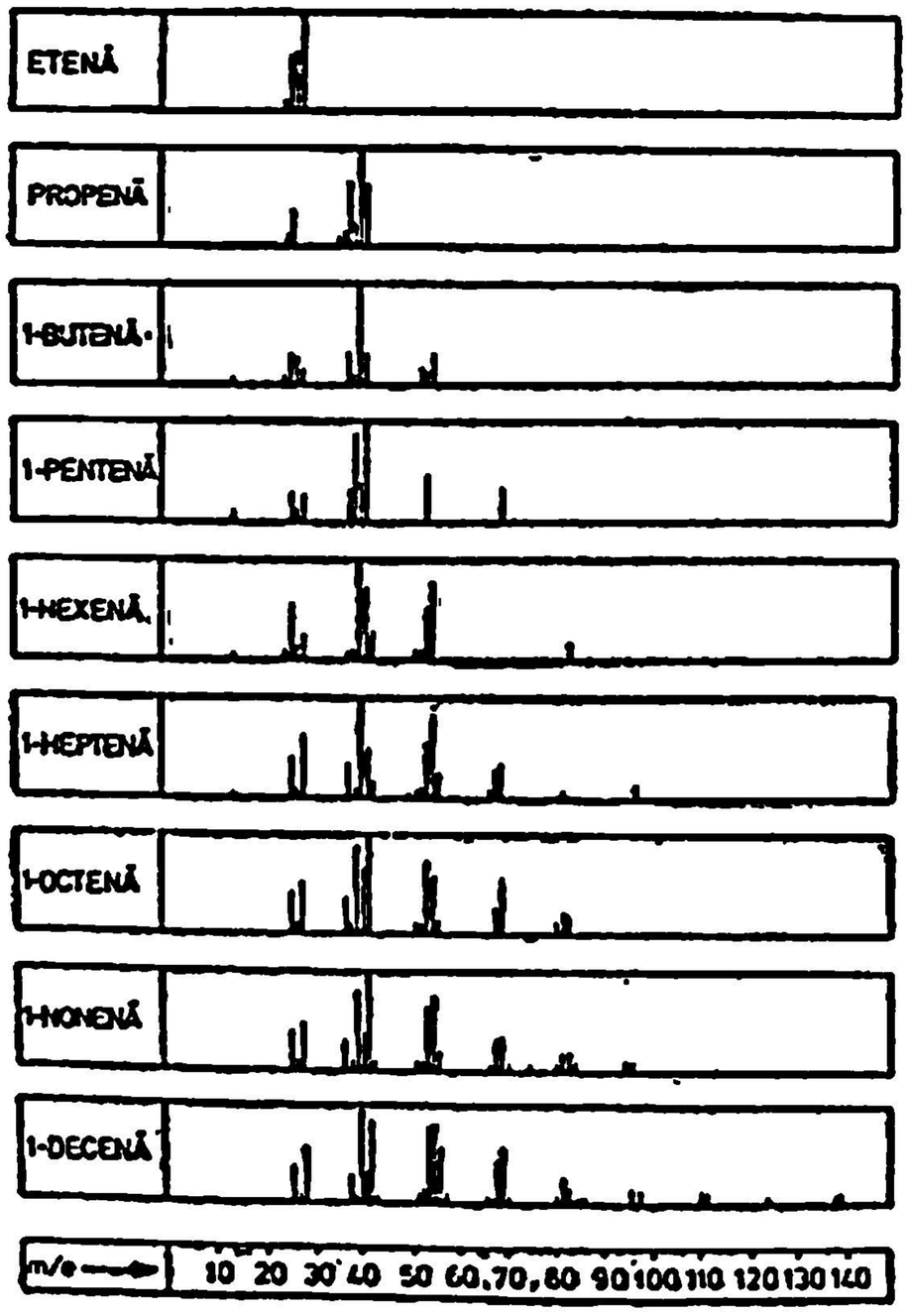


Fig. 3—2. Spectrele de masă ale 1-olefinelor liniare C_1—C_{10}.

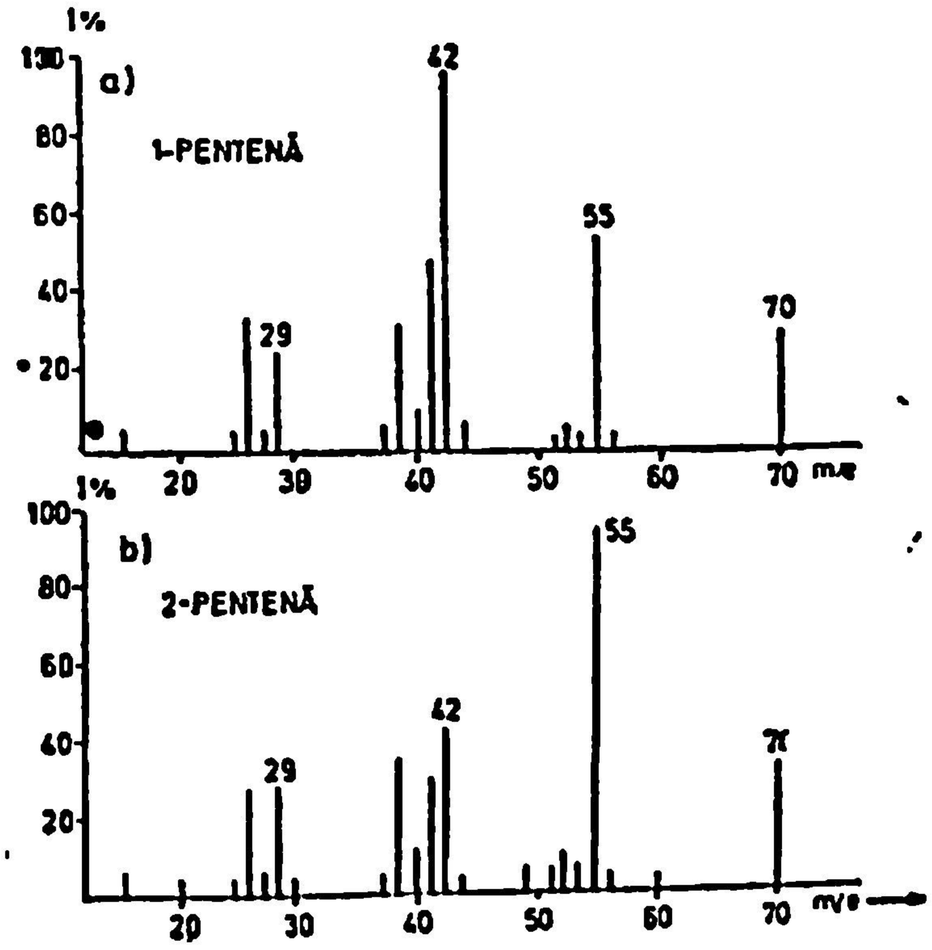


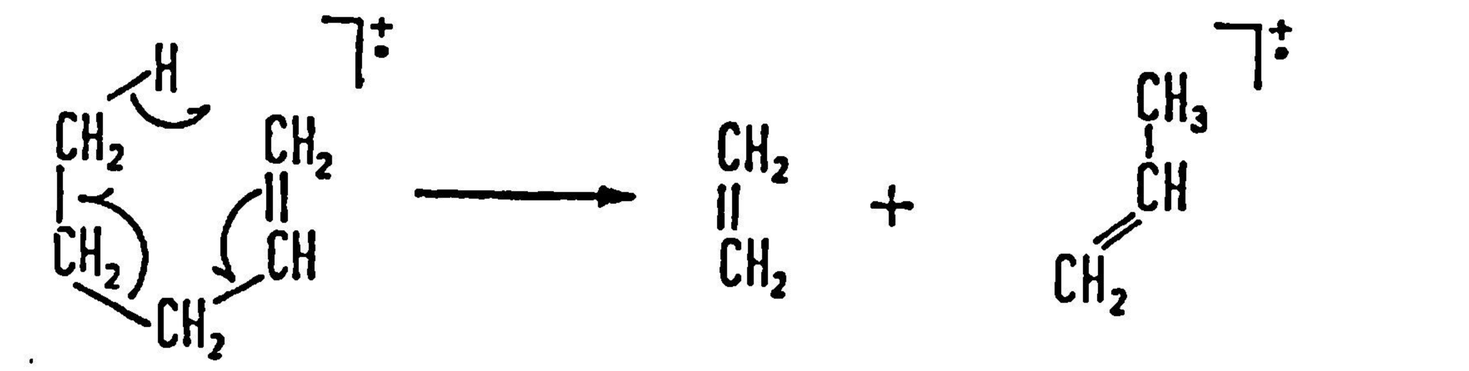
Fig. 3—3. Spectrele de masă a două olefine izomere:
a) 1-pentenă; b) 2-pentenă.

molecular, fapt ce face imposibilă distingerea olefinelor izomere pe baza spectrelor de masă (fig. 3—3).

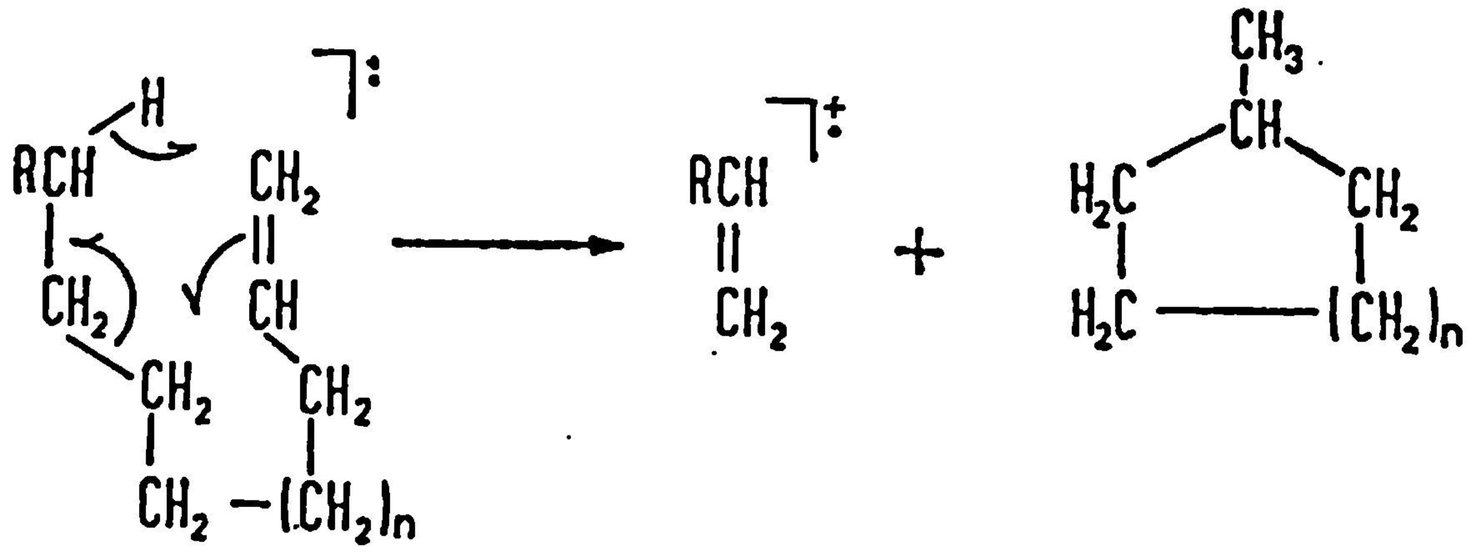
În cazul cînd dubla legătură este tetrasubstituită cu radicali alchili, migrarea sa este împiedicată şi ca urmare ionul molecular suferă o scindare specifică a legăturii β faţă de dubla legătură (tip S_3 vezi § 2.3.3.3.).

iii) Ca şi în cazul analogilor saturaţi spectrele de masă ale olefinelor sînt formate din tripleţi de picuri distanţaţi cu 14 um, a căror intensitate scade cu creşterea masei. Picul dominant din fiecare triplet este cel corespunzător ionului de formulă generală C_nH_{2n-1}, adică *m/e* 41, 55, 69 etc...

iv) Ionii cu formula $C_nH^+_{2n-1}$ sînt, de regulă, însoţiţi de ionii $C_nH^+_{2n}$. Formarea acestora din urmă poate avea loc printr-o transpoziţie McLafferty într-un ciclu de 6 atomi (*1* → *a*) sau în cicluri mai mari (*2* → *b*).



1 a



2 b

v) Spectrele de masă ale acetilenelor sînt asemănătoare, ele distingîndu-se printr-o intensitate mai pronunţată a picurilor C_nH_{2n-3} (vezi spectrul 1-decinei în fig. 3—4). O comparare a spectrelor de masă a celor 3 tipuri de hidrocarburi discutate anterior e redată în fig. 3—4.

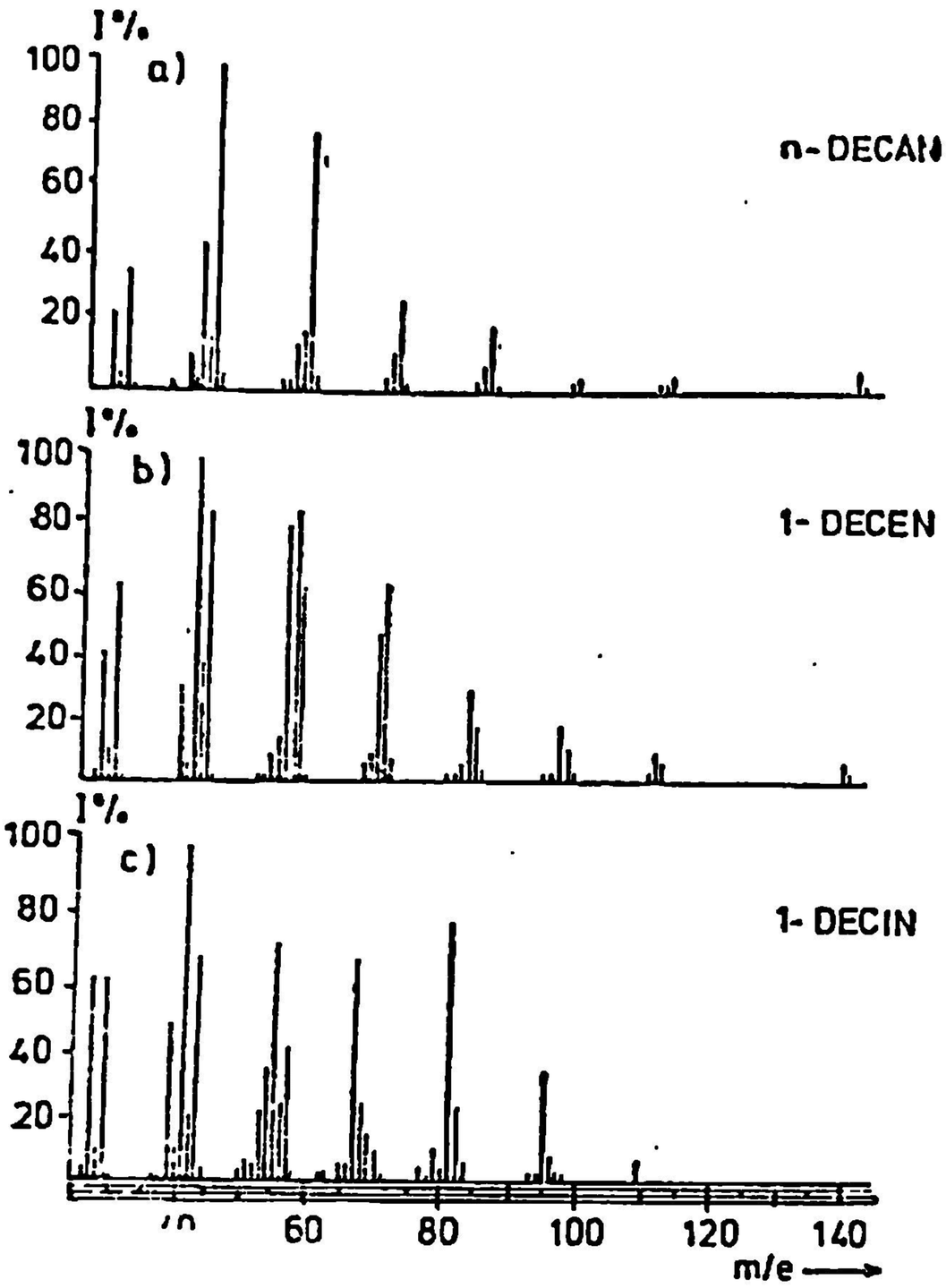


Fig. 3—4. Spectrele de masă a diferitelor hidrocarburi liniare cu 10 atomi de carbon.
a) n-decan; b) 1-decen; c) 1-decin.

3.1.2. Hidrocarburi aliciclice

Dacă fragmentarea hidrocarburilor alifatice prezenta un oarecare grad de nespecificitate, în cazul hidrocarburilor aliciclice reacţiile de scindare sînt atît de nespecifice încît arareori spectrul de masă poate da alte informaţii în afara greutăţii moleculare şi eventual a formulei brute. Cîteva exemple simple vor ilustra această comportare complexă şi diferită de la un omolog la altul.

3.1.2.1. Compuşi saturaţi

i) Compuşii ciclici sînt în general mai stabili sub impactul electronic decît analogii liniari, deoarece aşa cum s-a arătat în § 2.2.1. pentru fragmentarea unui compus ciclic e necesară scindarea a două legături C—C. Aşa se explică faptul că abundenţa ionilor moleculari în seria aliciclică este de 3—5 ori mai mare decît în seria aciclică (vezi tabelul 3—1).

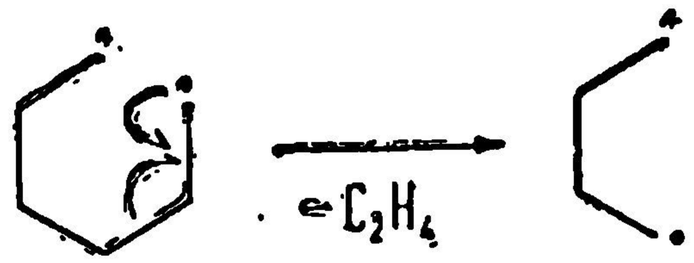
Tabelul 3—1

Abundenţa relativă (%) a cîtorva ioni din seria hidrocarburilor aciclice şi aliciclice.

Nr. atomilor de carbon	$M^{+\cdot}$ *n*-parafine	$M^{+\cdot}$ ciclopa-rafine	$(M-CH_3)^{+}$ *n*-parafine	$(M-C_2H_4)^{+\cdot}$ cicloparafine
C_3	29	100	37	7
C_4	12	62	89	100
C_5	9	30	29	100
C_6	14	70	22	100
C_7	13	65	42	57

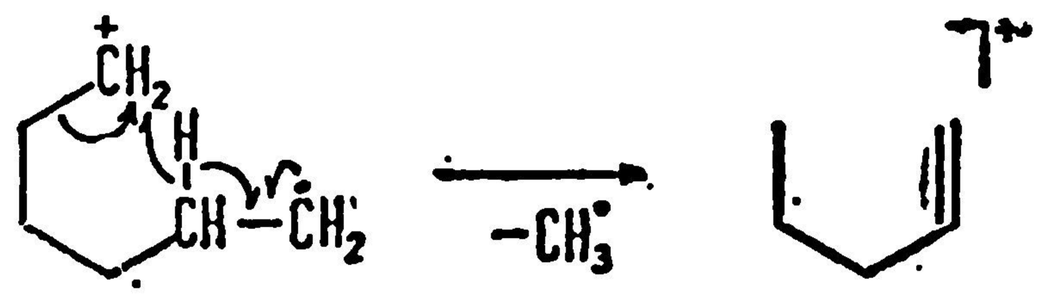
Scanned with OKEN Scanner

ii) Un compus ciclic saturat pierde, de regulă, mai uşor doi atomi de carbon din ciclu decît unul singur, aşa cum se vede din tabelul 3—1, unde ionii $M-C_2H_4$ au abundenţa maximă în cazurile C_4—C_6. În ciclohexan, de exemplu (vezi fig. 2—2*a*), ionizarea are loc prin înlăturarea unui electron din legătura C—C, cu formarea radical cationului *c*, cu structură li-



c d m/e 56

niară (dovedit cu ^{13}C). Pierderea unei molecule stabile de etilenă este mai favorizată energetic decît eliminarea unui radical metil mai puţin stabil. Mecanismul plauzibil al scindării metilului ar implica transpoziţia unui atom de hidrogen (probabil într-un ciclu de 6 atomi) la atomul de carbon purtător de sarcină ($c \rightarrow e$)



c e [m/e 69].

iii) În timp ce derivaţii alchilaţi ai ciclohexanului prezintă ca reacţie caracteristică scindarea catenei (în majoritatea cazurilor ionii respectivi sînt cei mai abundenţi), în seria ciclopentanului această reacţie pierde din importanţă (vezi tabelul 3—2).

Tabelul 3—2.

Abundenţa relativă a cîtorva ioni din seria derivaţilor monoalchilaţi ai ciclopentanului şi ciclohexanului.

R	$c\text{-}C_5H_9-R$	$c\text{-}C_6H_{11}-R$	$C_5H_9^+$	$C_6H_{11}^+$
CH_3	16	44	32	100
C_2H_5	16	20	100	100
$n.C_3H_7$	17	20	91	100
$n.C_4H_9$	17	15	86	100

Scanned with OKEN Scanner

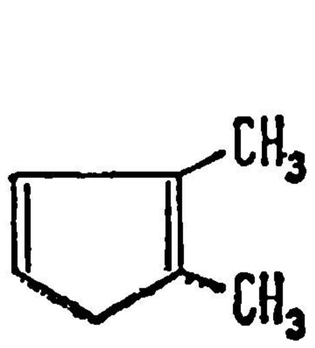
Spectrele de masă ale compușilor marcați cu carbon-13 au pus în evidență că ionii $C_6H_{11}^+$ se formează exclusiv prin scindarea radicalului *R*. În cazul ciclopentanului această scindare a catenei este parțial aparentă deoarece numai aproximativ 50% (pentru $R = CH_3$) din ionii C_5H_9 derivă din expulzarea lui *R*, ceilalți ioni conținînd și atomi de carbon din catenă.

iv) Izomerii geometrici ca de exemplu cis- și trans-decalina sau cis- și trans-dialchilcicloalcanii prezintă diferențe în ceea ce privește intensitatea diferitelor fragmente. Așa de exemplu, ionii moleculari ai trans-1,2-cicloalcanilor sînt mai stabili decît ai izomerilor cis. Totuși diferențele absolute dintre spectrele acestor izomeri sînt prea mici pentru ca pe baza unui singur spectru să se poată preciza natura izomerului. Pentru a putea decide dacă o substanță are structura cis sau trans e necesară compararea între ele a spectrelor ambilor izomeri.

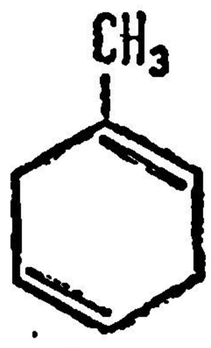
3.1.2.2. Compuși nesaturați

i) Una dintre cele mai importante fragmentări a aliciclurilor nesaturate este descompunerea „retro-Diels-Alder" (vezi § 2.3.5.1).

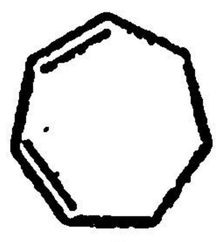
ii) Un mare număr de compuși prezintă ca foarte stabil un ion care corespunde formulei generale $C_nH_{2n-5}^+$. Așa de exemplu spectrele compușilor izomeri (C_7H_{10}), 1,2-dimetil-ciclopentadienă (*3*), 1-metil-1, 4-ciclohexadienă (*4*), 1, 3-cicloheptadienă (*5*) și biciclo [3,2,0] hept-6-enă (*6*) au picul corespunzător ionului $C_6H_7^+$ (C_nH_{2n-5} pentru $n = 6$) drept pic de bază. Sînt argumente care indică că acest ion are structura ionului benzeniu (*f*). Omo-



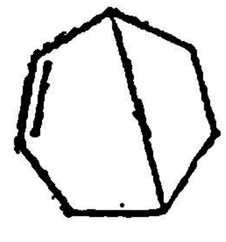
3



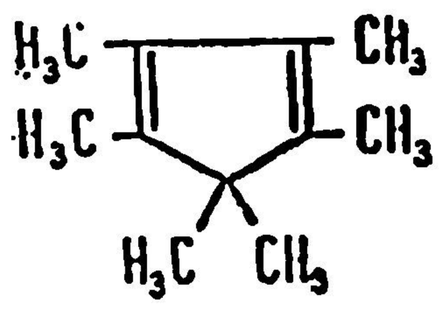
4



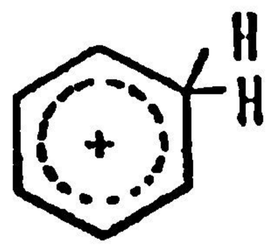
5



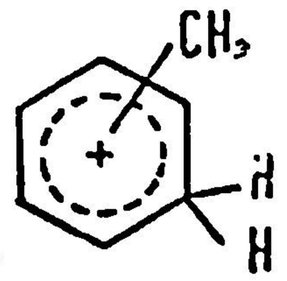
6



7



f, m/e 79



g, m/e 93

logi superiori ca de exemplu polimetilciclopentadiena *7* precum și o serie de terpene monociclice, prezintă cel mai abundent ion la *m/e* 93 $(C_7H_9)^+$. Foarte probabil că structura acestuia este cea a ionului metil-benzeniu (*g*).

3.2 COMPUȘI CE CONȚIN UN SUBSTITUENT DE ORDINUL I

Așa cum s-a arătat în § 2.3.3.5, spectrele de masă ale compușilor ce conțin în moleculă un substituent de ordinul I se disting adesea prin existența unor picuri corespunzătoare fragmentelor $-\overset{|}{C} = \overset{+}{X} - R$ formate prin scindarea α (S_i) a unei legături C—C. Stabilitatea mărită a acestor ioni „oniu" ca și cantitatea mică de energie necesară la formarea lor, face ca abundența ionilor moleculari a compușilor din această categorie să fie scăzută. Așa de exemplu, în spectrele alcoolilor alifatici superiori, a aminelor superioare, picul molecular este greu de pus în evidență, dacă nu chiar imposibil.

3.2.1. Compuși oxigenați

Compușii ce conțin un singur atom de oxigen au greutatea moleculară numai cu 2 um mai mare decît a hidrocarburilor cu același echivalent de duble legături în structura lor (vezi § 4.1.1). Din această cauză atribuirea certă a existenței unui atom de oxigen într-o moleculă, numai pe baza greutății moleculare este greu de realizat, cu atît mai mult cu cît intensitatea picurilor moleculare este foarte scăzută.

Sînt însă totuși cîteva criterii, care luate împreună indică în mod sigur prezența oxigenului în moleculă.

i) Scindarea α duce la formarea ionilor cu formula generală $C_nH_{2n+1}O$. Acestor ioni (CH_3O^+, $C_2H_5O^+$, $C_3H_7O^+$ etc.) le corespund în spectru picuri la *m/e* 31, 45, 59 etc. Hidrocarburile nu pot genera fragmente cu asemenea mase întrucît acestea ar corespunde ionilor $C_2H_7^+$, $C_3H_9^+$, $C_4H_{11}^+$ a căror existență este exclusă avînd în vedere tetravalența carbonului.

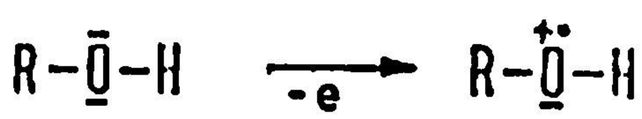
ii) Abundența apreciabilă a izotopului ^{18}O (0,204%) face ca raportul intensității picurilor $M + 2/M$ să fie mai mare în compușii oxigenați decî în hidrocarburile corespunzătoare.

iii) În fine, prezența oxigenului într-o moleculă poate fi dedusă prin măsurători precise de masă.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.1.1. Alcooli

Măsurători de potenţial de apariţie au dovedit că primul proces suferit de alcooli sub impactul electronic constă în eliminarea unui electron neparticipant al oxigenului, şi ca atare ionul molecular al unui alcool este reprezentat prin formula *a*.

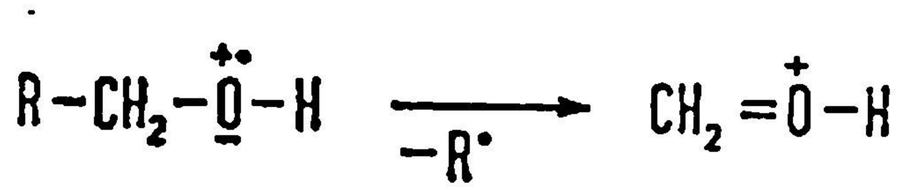


a

a) *Alcooli alifatici saturaţi*

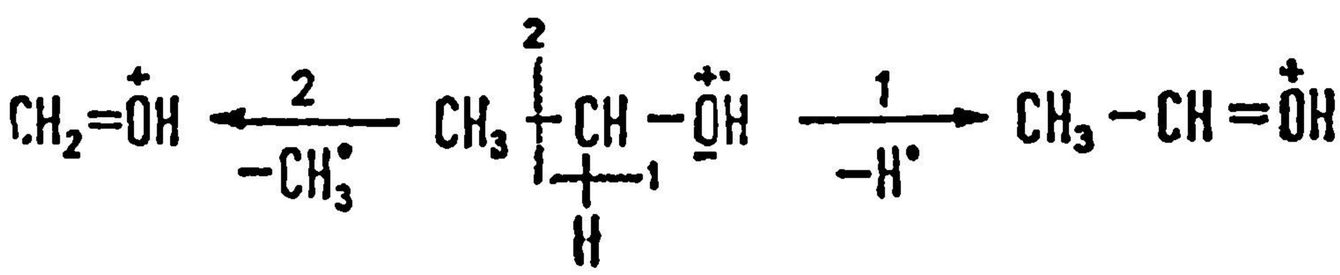
McLafferty a constatat că ionii cu număr impar de electroni au o stabilitate mai scăzută decît cei cu număr par. În acest sens apare logic ca ionii *a* (număr impar de electroni) să se descompună mai departe pe diferite căi energetic avantajoase după cum urmează:

i) Scindarea α (S_5) are ca urmare formarea ionilor de oxoniu *b*, care în spectrul de masă al metanolului (fig. 3—5) prezintă picul cel mai intens.



b, m/e 31

Ionul molecular al etanolului poate suferi două alternative ale scindării α şi anume pierderea unui atom de hidrogen sau a unui radical metil cu formarea ionilor *c* respectiv *b*.



b, m/e 31 c, m/e 45

Procesul 2, în care are loc eliminarea unui substituent mai mare, este mai favorabil, fapt general pentru toată seria.

Urmărind scindarea α (S_5) în seria alcoolilor saturaţi liniari (fig. 3—5) se constată că atît intensitatea fragmentelor *m/e* 31 cît şi a celor de tip *c* (adică *M*—1) scad odată cu creşterea greutăţii moleculare, alte fragmentări cîştigînd în importanţă.

Scanned with OKEN Scanner

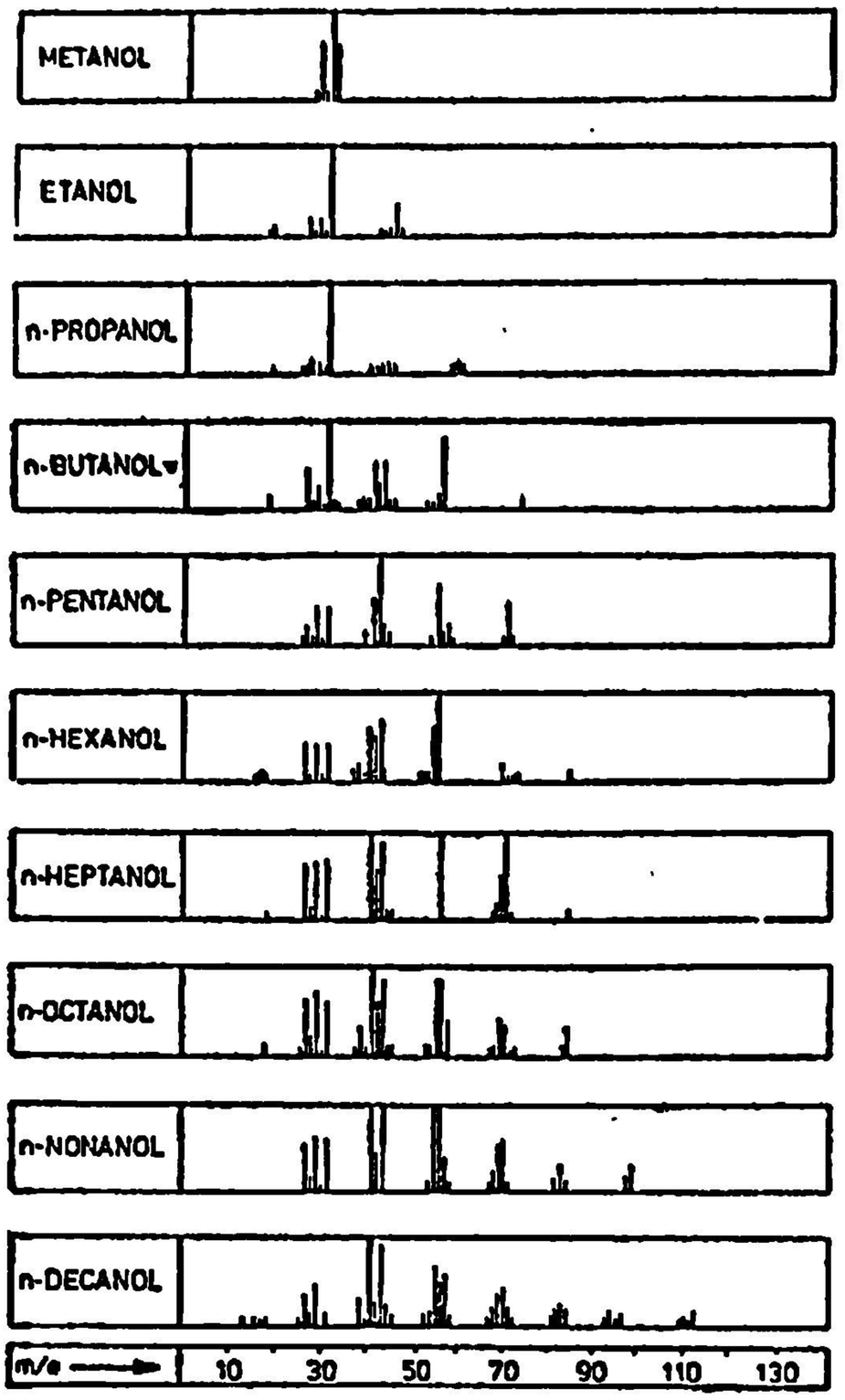
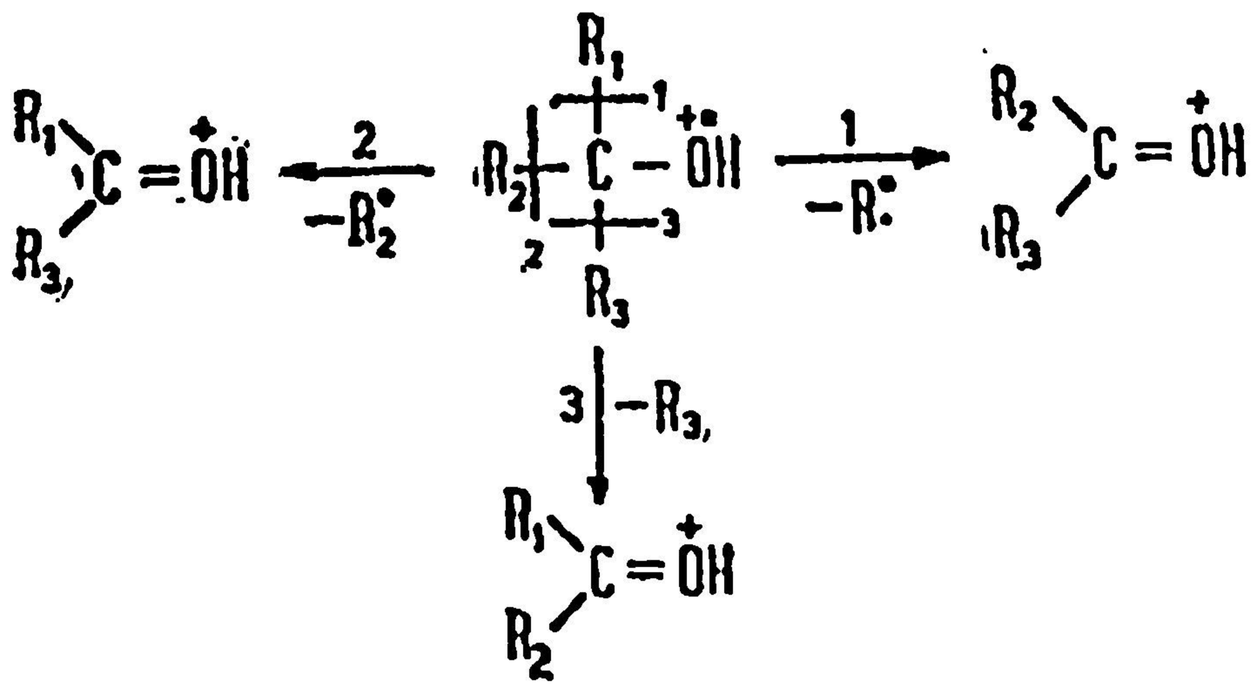


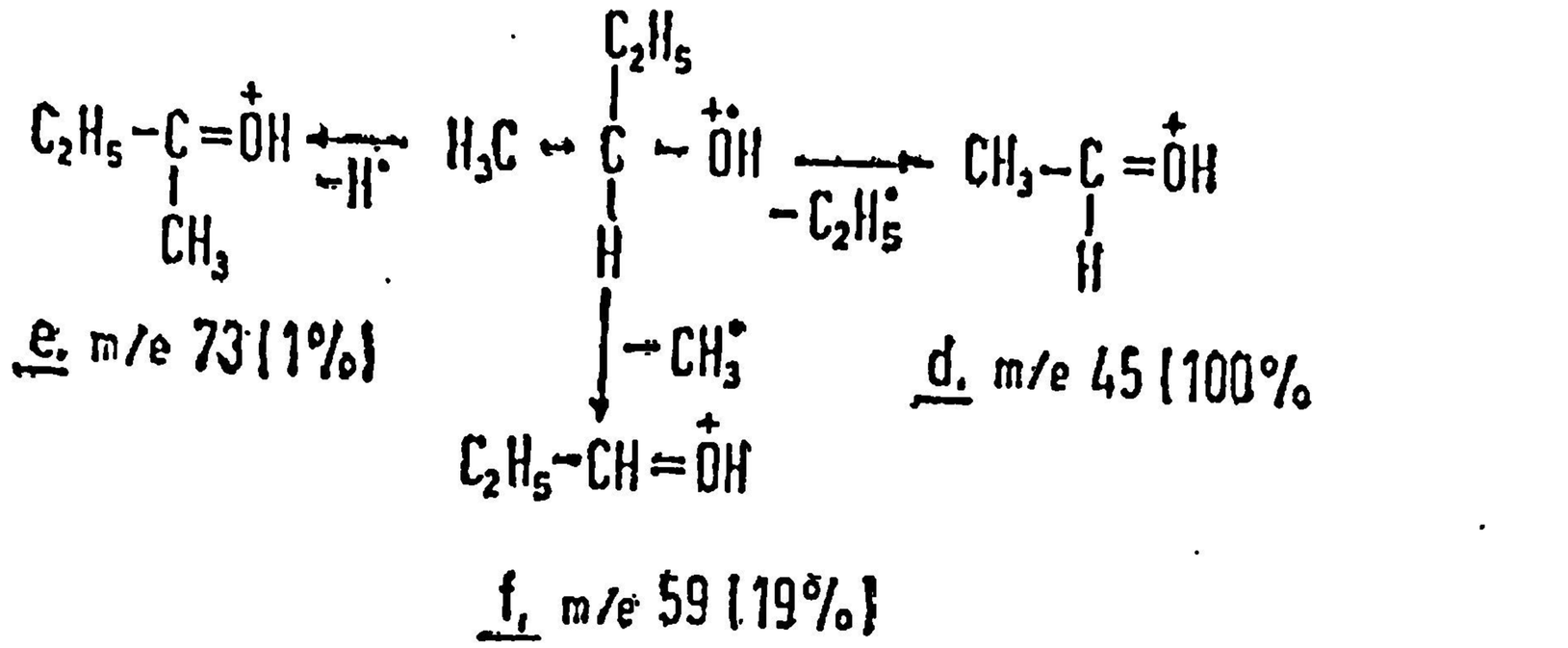
Fig. 3—5. Spectrele de masă ale alcoolilor saturați liniari $C_1 - C_{10}$.

Scindarea α este un proces dominant și în seria alcoolilor secundari și terțiari. Se poate generaliza și în acest caz că dintre cele trei procese de fragmentare ce pot avea loc, eliminarea celui mai greu dintre substituenți decurge cu cea mai mare probabilitate.



Scanned with OKEN Scanner

Acest fapt este bine ilustrat în spectrul de masă al 2-butanolului (*8*) (fig. 3—6*b*).



De remarcat că această diferență în scindarea diferiților substituenți face posibilă o atribuire certă a structurii diferiților alcooli izomeri pe baza spectrelor de masă. Așa de exemplu structura fiecărui izomer al butanolului poate fi stabilită pe baza diferenței în abundența ionilor obținuți prin scindare α (fig. 3—6).

ii) Eliminarea apei. Spectrele de masă ale alcoolilor conțin picuri ce corespund scindării unei molecule de apă. Deshidratarea alcoolilor în spectrometrul de masă este pe de o parte o reacție termică catalizată de pereții metalici ai aparatului, iar pe de altă parte este un proces ce decurge sub acțiunea impactului electronic. Folosind sistemul de introducere directă a probei, acest din urmă proces cîștigă mult în importanță.

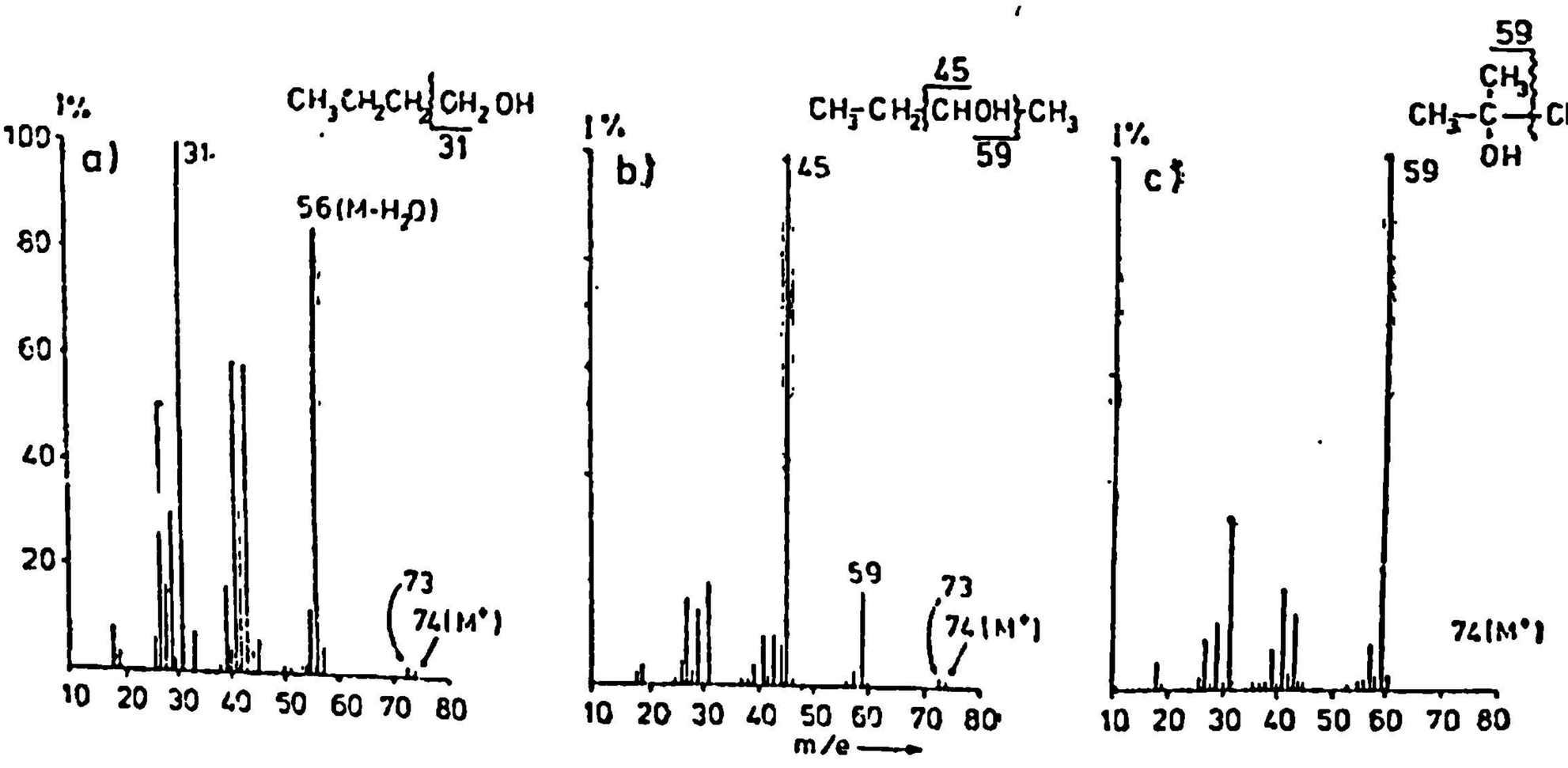
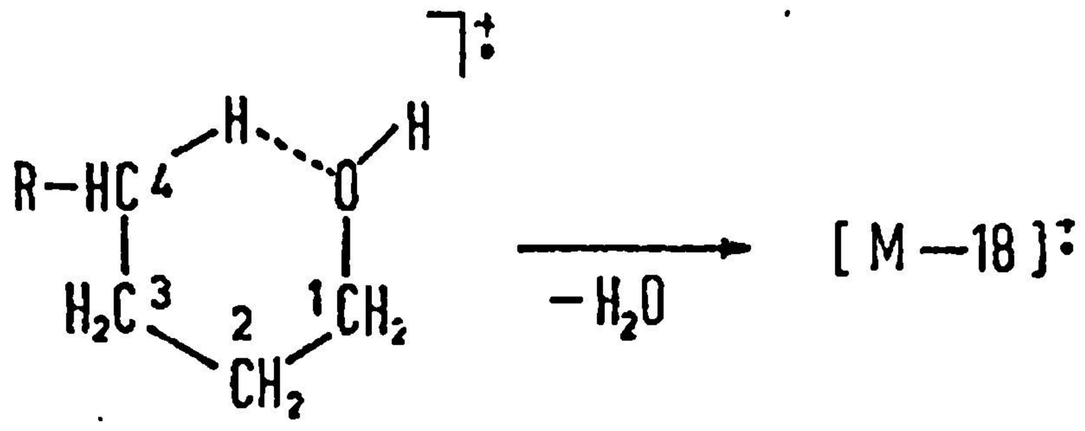


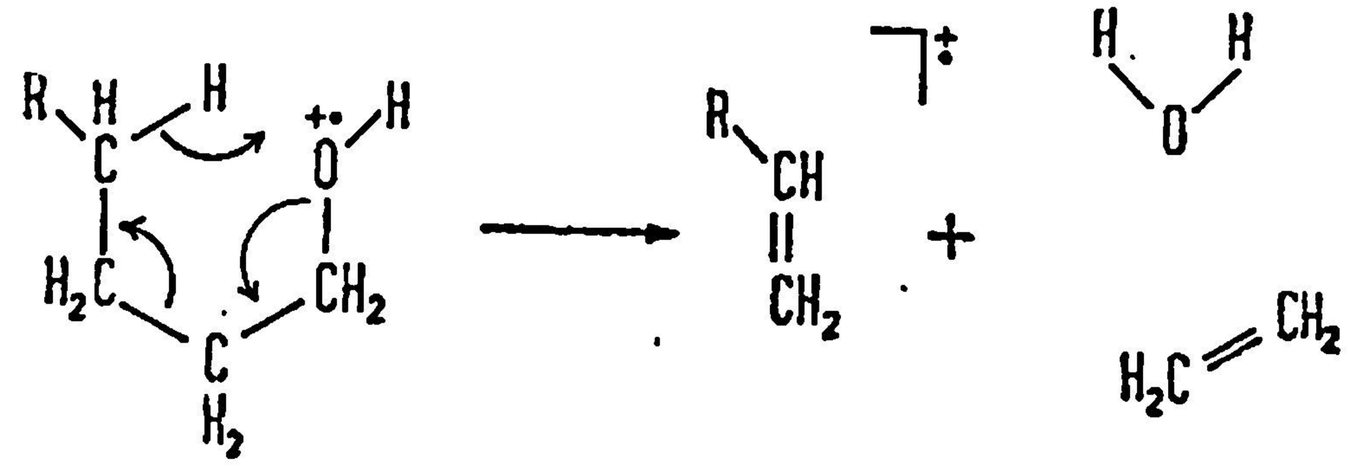
Fig. 3—6. Spectrele de masă ale butanolilor izomeri.
a) 1-butanol; b) 2-butanol; c) terț-butanol.

Scanned with OKEN Scanner

Există două argumente care susţin că cel puţin o parte a apei eliminate se datoreşte unei reacţii ce are loc sub impactul electronic. În primul rînd s-a observat în multe cazuri că tranziţia $M^{\dagger} \rightarrow [M - H_2O]^{\dagger}$ este susţinută de prezenţa unui pic metastabil. În al doilea rînd, lucrînd cu compuşi deuteraţi s-a constatat că pe cînd deshidratarea termică a alcoolilor este o eliminare —1,2, scindarea apei sub impactul electronic este în cea mai mare parte o eliminare —1,4 ce decurge, foarte probabil prin intermediul unui ciclu de 6 atomi.



În cazul alcoolilor liniari ce conţin mai mult de 4 atomi de carbon, eliminarea apei este însoţită de scindarea unei molecule de etilenă. Ca urmare, alături de picul M—18 în spectru apare un pic caracteristic la M—46 ($M—H_2O—C_2H_4$). Se poate considera că aceşti ioni provin formal dintr-o transpoziţie McLafferty,



deşi o scindare în trepte

este mai plauzibilă, ea fiind susţinută de prezenţa picurilor metastabile, în timp ce acestea lipsesc pentru tranziţia $M \rightarrow M - 46$.

Procesul de eliminare al etilenei se poate repeta în cazul alcoolilor superiori, ionii respectivi fiind cei mai abundenţi în partea superioară a

Scanned with OKEN Scanner

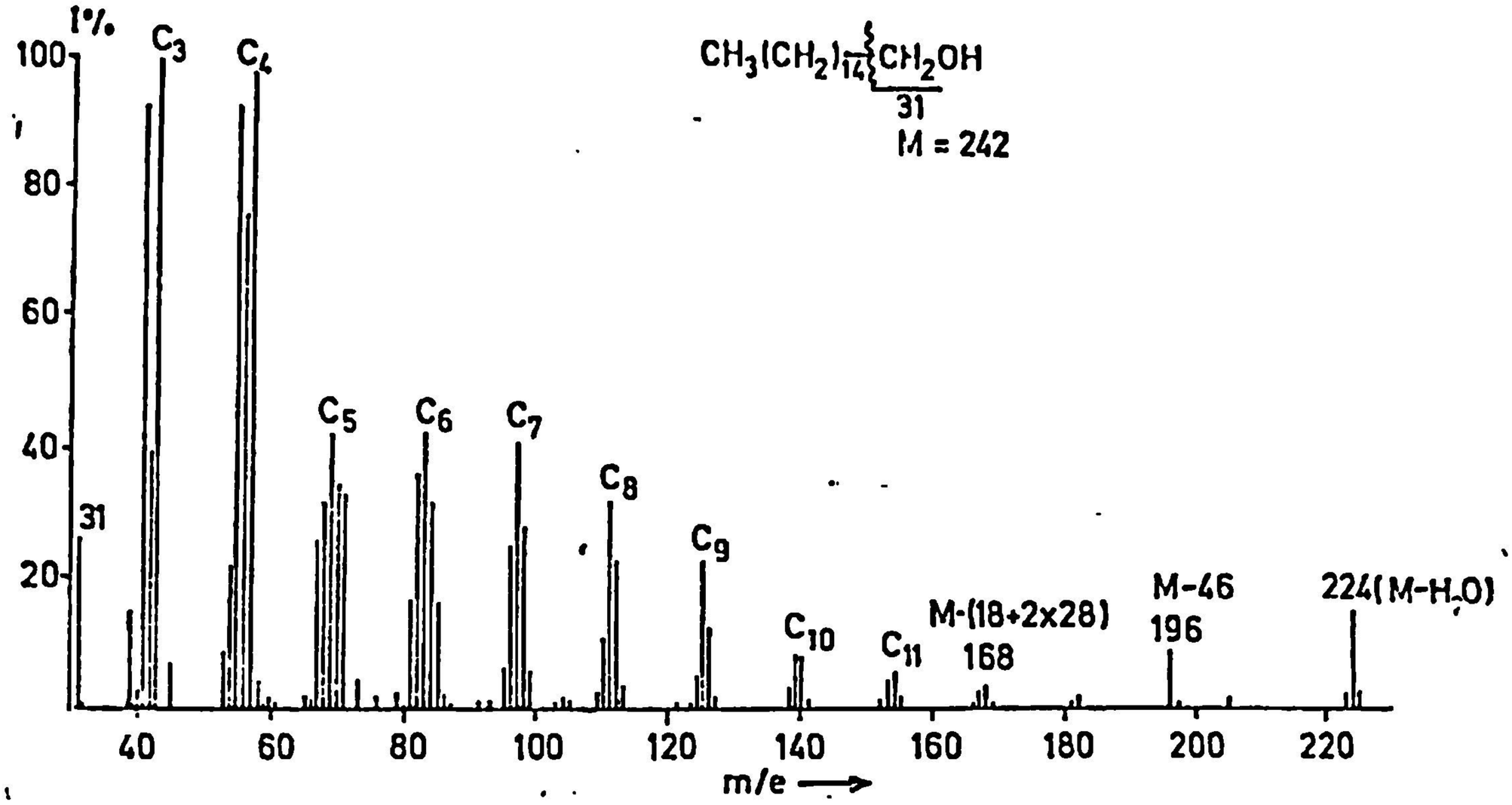


Fig. 3—7. Spectrul de masă al *n*-hexadecanolului.

spectrului. Așa de exemplu, în spectrul *n*-hexadecanolului (fig. 3—7) picurile cele mai intense din regiunea maselor mari, *m/e* 224, 196, 168 corespund respectiv ionilor $[M-H_2O]^+$, $[M-H_2O-C_2H_4]^+$, $[M-H_2O-2C_2H_4]^+$.

Intensitatea picurilor corespunzătoare ionilor $[M-H_2O]^+$ este foarte redusă în cazul alcoolilor secundari și terțiari.

iii) O consecință a ușurinței cu care alcoolii elimină apă formînd ionii $C_nH_{2n}^+$ (ioni moleculari ai olefinelor) este faptul că spectrele acestora sînt foarte asemănătoare cu cele ale hidrocarburilor, fiind caracterizate prin grupe de picuri distanțate cu 14 um a căror intensitate scade cu creșterea masei (vezi fig. 3—7). Existența unor picuri la *m/e* 31 și *m/e* 45 face totuși posibilă deosebirea spectrului unui alcool de cel al unei hidrocarburi.

iv) Ușurința cu care alcoolii suferă fragmentările amintite mai sus, face ca intensitatea picului molecular în spectrele acestora să fie mică sau neobservabilă. După cum se observă în fig. 3—5 intensitățile picului molecular în seria alcoolilor liniari scad cu creșterea greutăților moleculare a alcoolului.

Aceste intensități scad de asemenea și în seria alcoolilor izomeri primari — secundari — terțiari (vezi fig. 3—6).

v) Poliolii se caracterizează și ei printr-o scindare α, eliminare de apă, iar cei vicinali prezintă în plus o fragmentare de tip DT_2, care în cazul etilenglicolului (fig. 3—8) generează ionul $CH_3 - \overset{+}{O}H_2$ (*m/e* 33).

Scanned with OKEN Scanner

b) Alcooli alifatici nesaturaţi

Datele existente în literatură sînt insuficiente pentru a permite desprinderea unor concluzii generale. Totuşi, în linii mari, se poate afirma că pe cînd spectrele de masă ale termenilor inferiori (C_3—C_5) prezintă picuri caracteristice corespunzătoare ionilor ce conţin oxigen, termenii mijlocii ($\sim C_5$—C_{10}) prezintă picuri ce corespund atît fragmentelor cu oxigen cît şi celor de hidrocarbură. În fine, reprezentanţii cu catenă mai lungă se comportă ca şi analogii saturaţi.

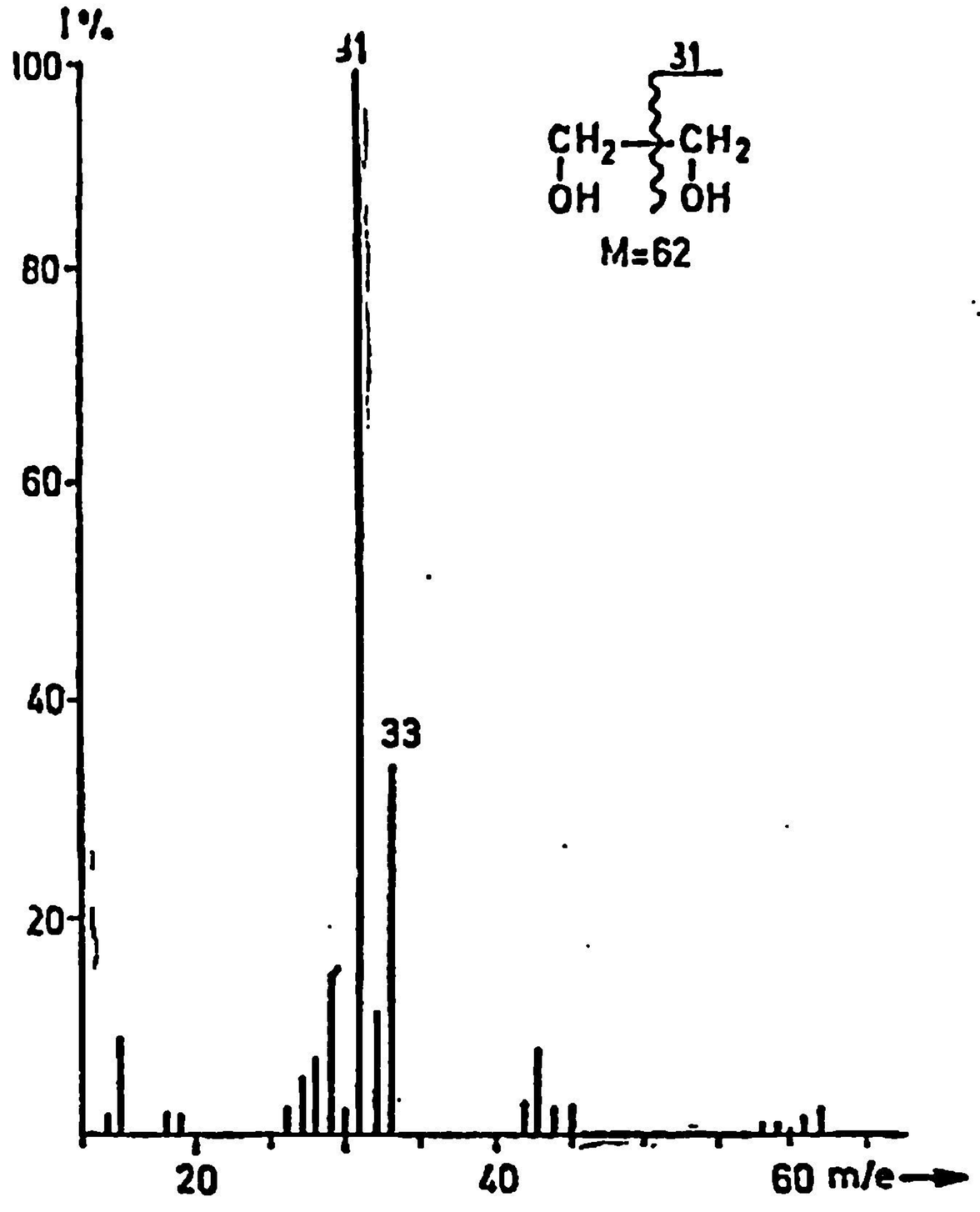
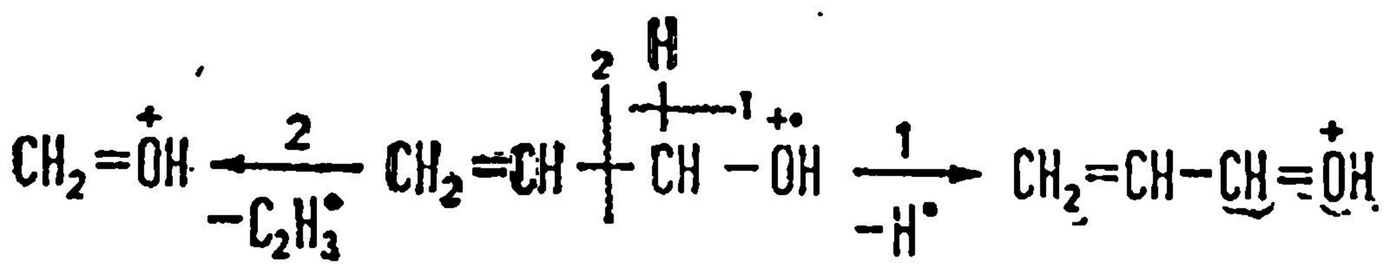


Fig. 3—8. Spectrul de masă al etilenglicolului.

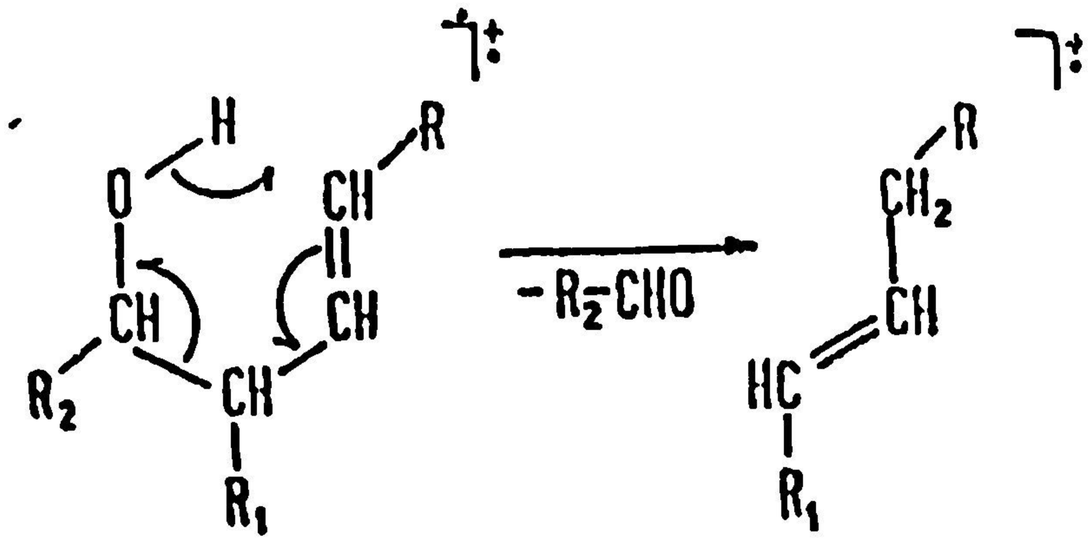
Dintre fragmentările mai frecvente ar fi de menţionat:

i) Scindarea α (S_5). În spectrul alcoolului alilic (*9*), pot fi observate ambele scindări de tip S_5 posibile, cel mai abundent fragment fiind dat de specia *g*, a cărei stabilitate mărită se datoreşte structurii cu duble legături conjugate. Cealaltă scindare S_5 (*9* → *b*) este mai puţin probabilă, ea necesitînd ruperea în general nefavorabilă a unei legături vinilice



ii) Transpoziţia McLafferty. Reprezentanţii ce posedă o legătură dublă într-o poziţie convenabilă prezintă alături de fragmentele cu oxigen, discutate mai sus, fragmente de hidrocarbură (*h*) a căror geneză se atribuie unei transpoziţii McLafferty.

Scanned with OKEN Scanner



h

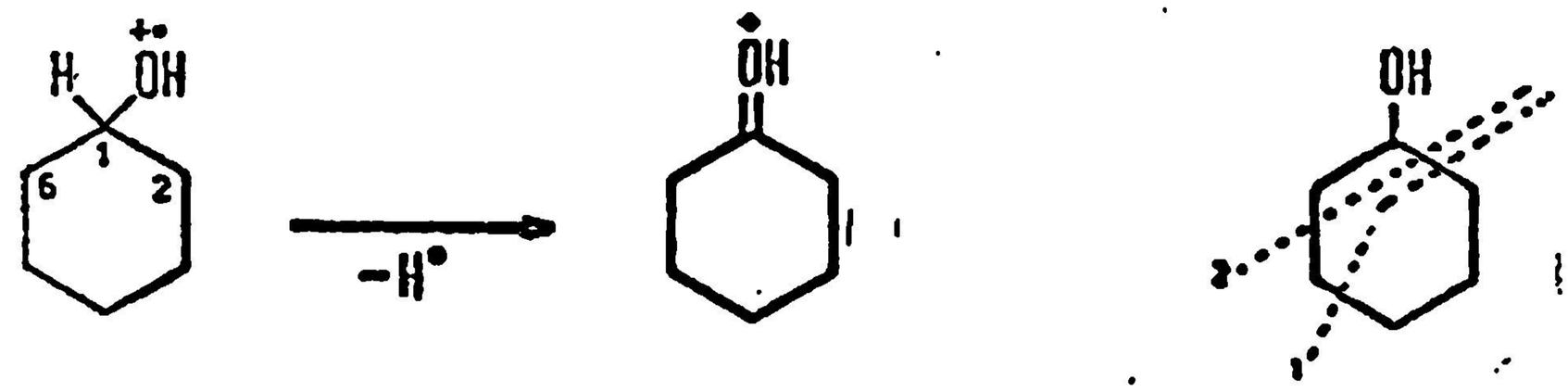
S-a observat că atunci cînd R_1 şi R_2 sînt resturi alchil abundenţa ionilor *h* este mai mare decît pentru $R_1 = R_2 = H$.

c) *Alcooli ciclici saturaţi*

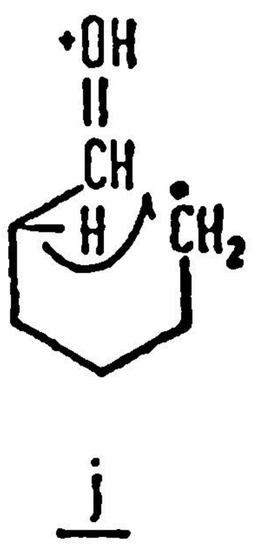
Pentru simplificare se dă ca exemplu ciclohexanolul (*10*).

i) Marea majoritate a spectrelor acestor reprezentanţi prezintă ioni moleculari detectabili (fig. 3—9).

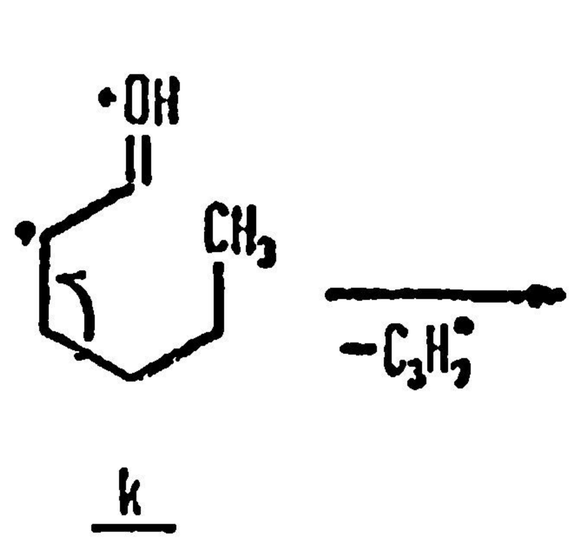
ii) Picul molecular este însoţit de un pic la $M-1$ de intensitate mică, corespunzător ionului *i*, format prin eliminarea unui atom de hidrogen de la carbonul 1.



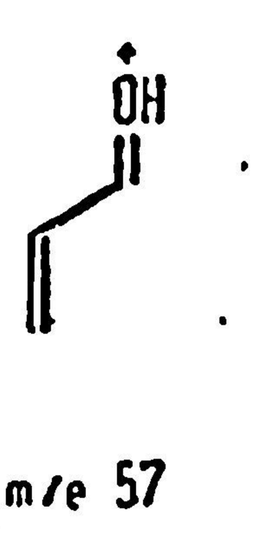
10 i (M−1)



j



k

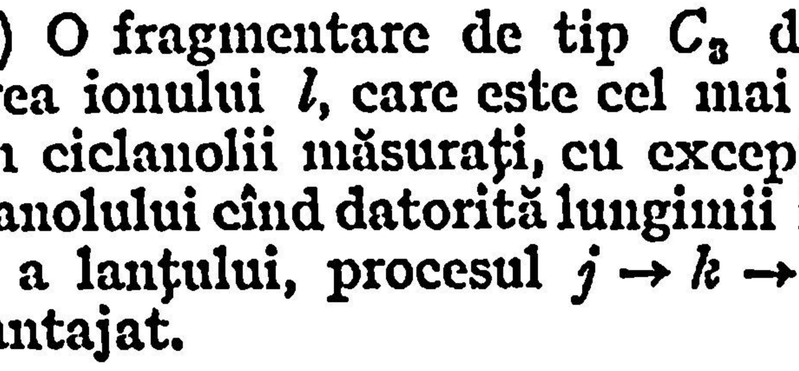


l, m/e 57

Scanned with OKEN Scanner

iii) O fragmentare de tip C_3 duce la formarea ionului *l*, care este cel mai abundent în ciclanolii măsurați, cu excepția ciclobutanolului cînd datorită lungimii insuficiente a lanțului, procesul $j \rightarrow k \rightarrow l$ este dezavantajat.

iv) Eliminarea apei. Spectrele produșilor deuterați arată că eliminarea apei din ciclohexanol are loc de preferință din pozițiile 1,3 (sau 1,5) și 1,6, formîndu-se ionii biciclici *m* sau *m'*.



m

m'

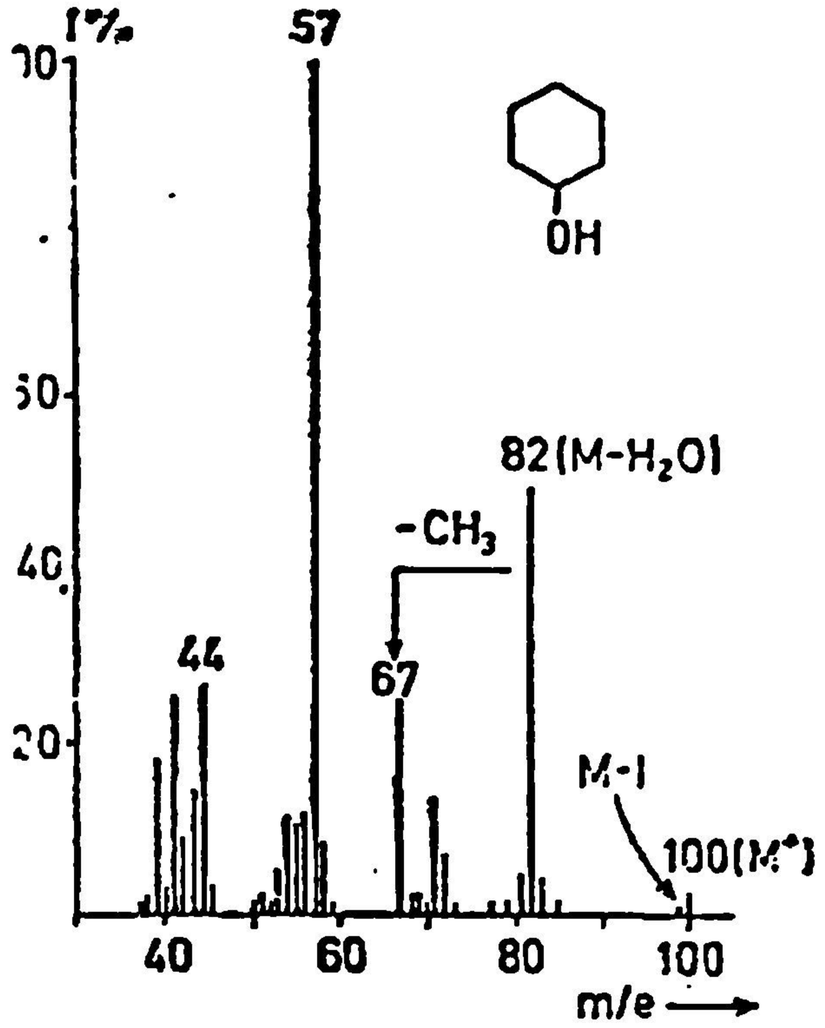


Fig. 3—9. Spectrul de masă al ciclohexanolului.

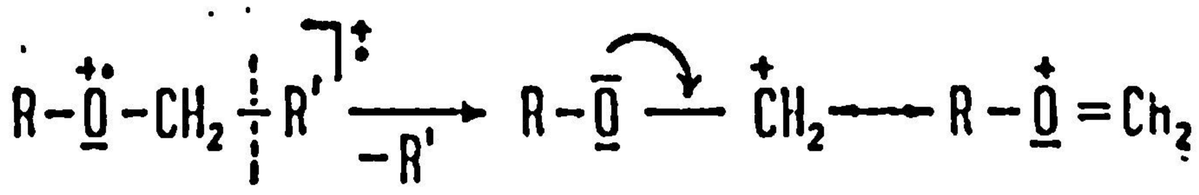
Încercările de a stabili o relație între intensitatea picurilor corespunzătoare ionilor $[M-H_2O]^{+\cdot}$ și stereochimia alcoolului nu au dus la concluzii generalizabile.

3.2.1.2. Eteri

i) Eterii se aseamănă formal cu alcoolii; spectrele lor de masă au și ele unele asemănări.

ii) Spectrele de masă ale eterilor prezintă picuri moleculare mai intense decît cele ale alcoolilor ca urmare a stabilizării sarcinii de către cei doi radicali alchili

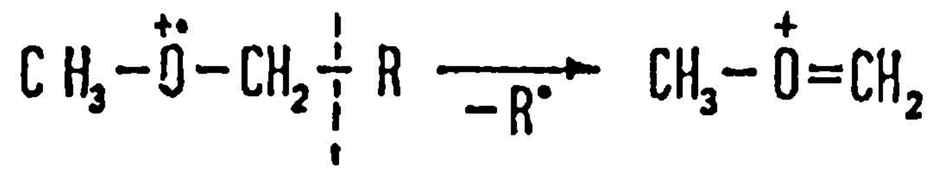
iii) Scindare α (S_6)

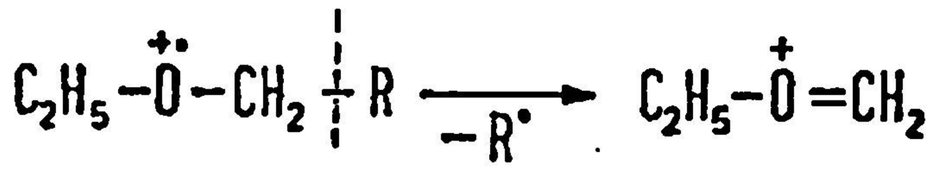


n

Scanned with OKEN Scanner

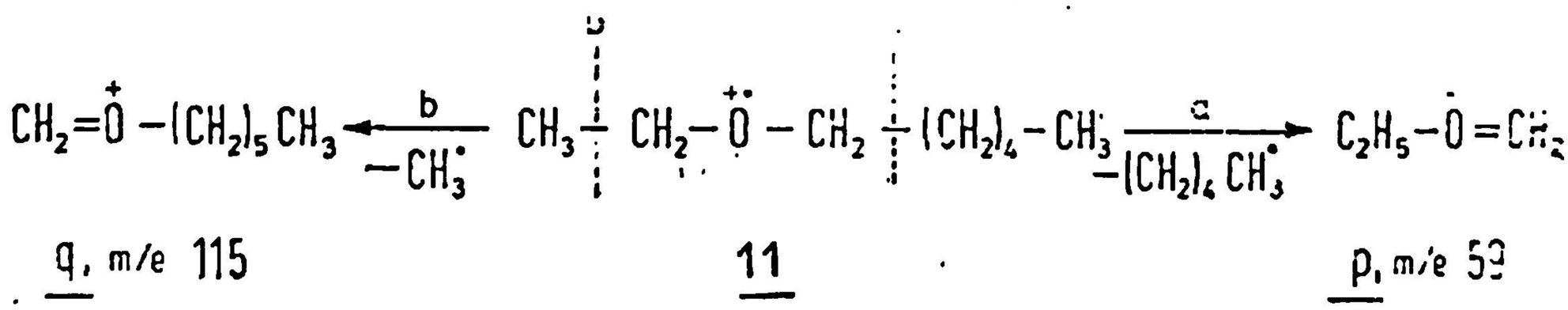
Ionul *n* format prin această scindare α de tip S_6 este mai stabil decît ionul similar $H-\overset{+}{O}=CH_2$ format în cazul alcoolilor, deoarece restul *R* fiind respingător de electroni stabilizează mai bine sarcina decît atomul de hidrogen. Fragmente de acest tip se întîlnesc aproape în toate spectrele eterilor. Aşa de exemplu în spectrele metil-eterilor sau ale etil-eterilor sînt prezenţi întotdeauna ionii: *o*, *m/e* 45 şi respectiv *p*, *m/e* 59





Aceşti ioni apar şi în spectrele de masă ale alcoolilor, fapt ce face imposibilă deosebirea dintre aceste două clase de substanţe pe această cale.

În fig. 2—10 e dat spectrul *n*-dibutil-eterului, iar în fig. 2—16 cel al etil-*n*-hexil-eterului (*11*). În acest din urmă caz, fiind vorba de un eter asimetric, se observă că ionul *p*, format prin scindarea S_5



a restului mai mare, este mai abundent.

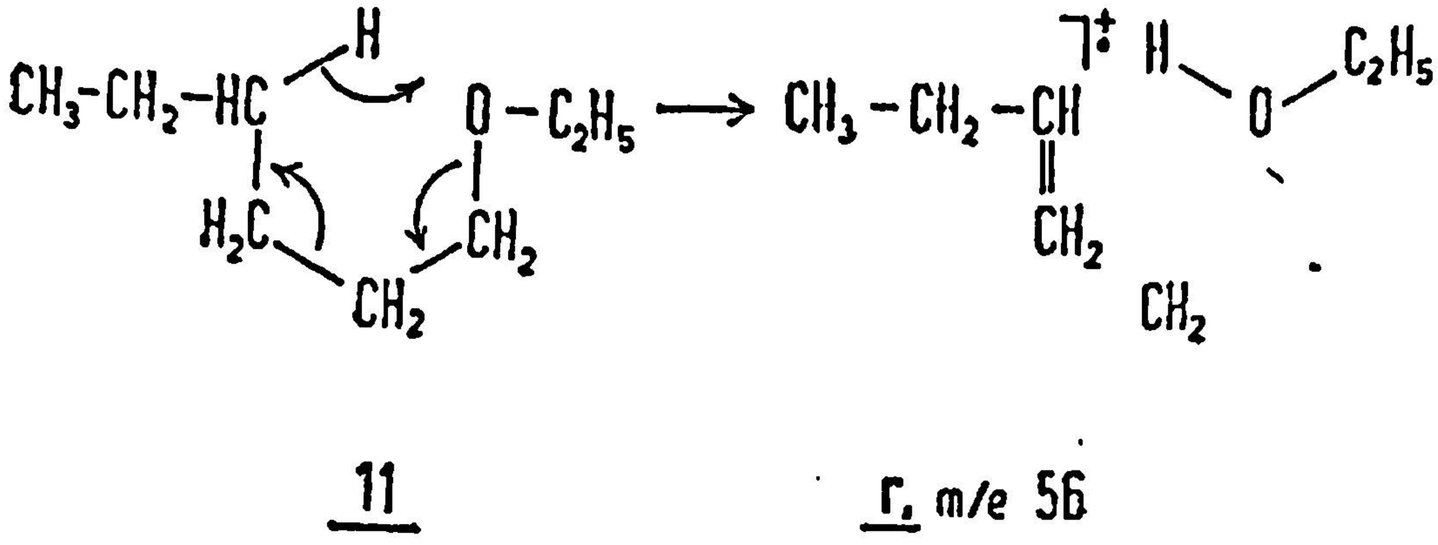
iv) Diferenţa dintre spectrele alcoolilor şi eterilor rezidă în primul rînd în eliminarea apei, care în ultimul caz este neînsemnată.

v) Scindarea legăturii C—O după o fragmentare de tip S_2 este mai însemnată ca în alcooli, sarcina rămînînd la restul alchil. (vezi § 2.3.3.2, fig. 2—10)

vi) Eterii a căror $R >$ metil prezintă picul *m/e* 31 caracteristic alcoolilor. Ionii corespunzători acestui pic se formează printr-o scindare de tip T_4' (vezi § 2.3.4.4 şi fig. 2—16).

Scanned with OKEN Scanner

vii) În spectrele de masă ale eterilor care au un alchil mai mare decît propil apar ioni de formula generală $C_nH_{2n}^+$ formați printr-o transpoziție de tip McLafferty. Așa este spre exemplu ionul *r*, *m/e* 56 din spectrul compusului *11* (fig. 2—16).



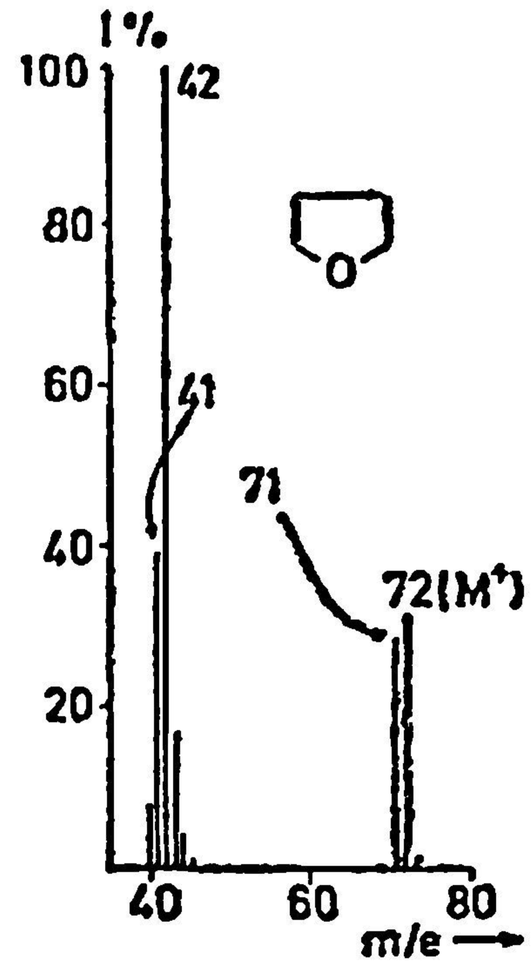
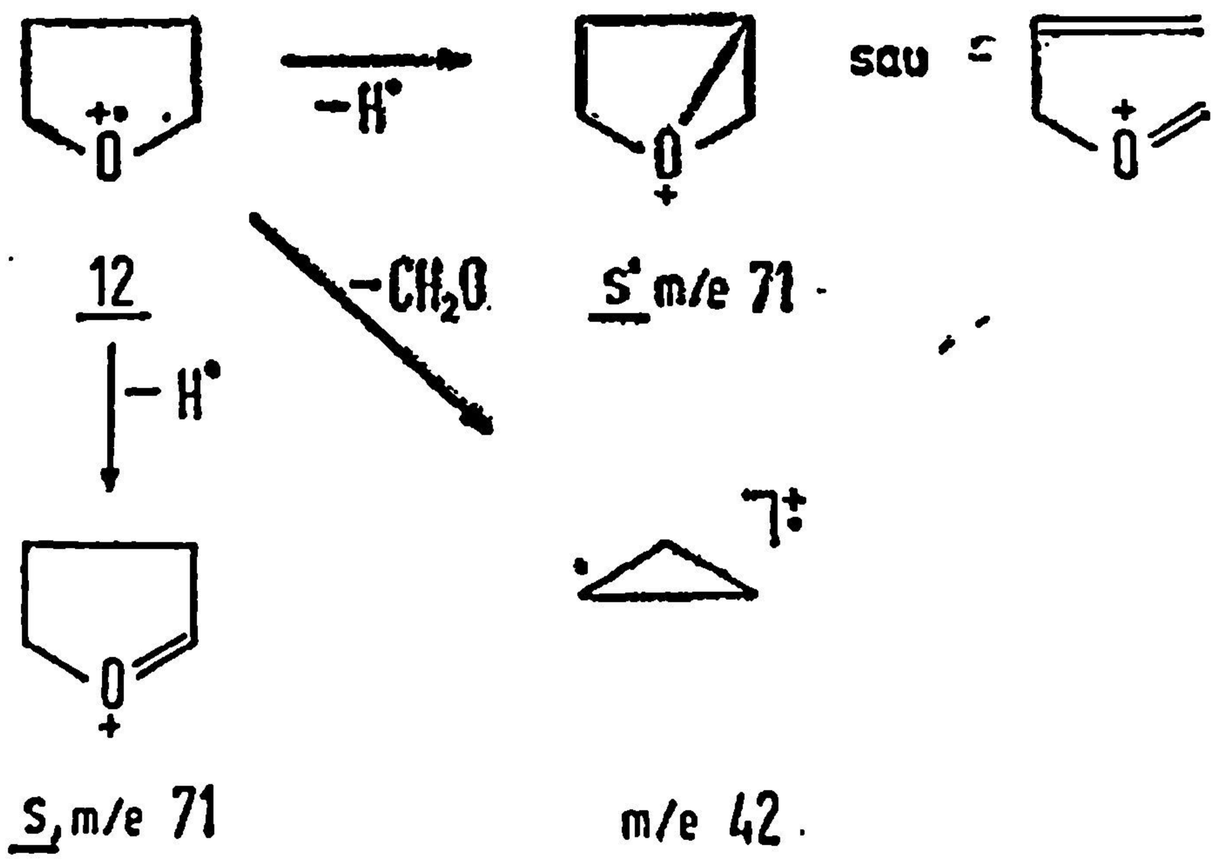


Fig. 3—10. Spectrul de masă al tetrahidrofuranului.

viii) Eterii ciclici se fragmentează complet diferit de eterii aciclici, ionul lor molecular suferind două scindări mai importante: pierderea unui atom de hidrogen și eliminarea unei molecule de formaldehidă. Aceste fragmentări sînt ilustrate în cazul tetrahidrofuranului (*12*) (fig. 3—10).



Spectrele compusului deuterat au demonstrat că eliminarea hidrogenului are loc atît printr-o scindare α (ionii *s*, care reprezintă 70% din ionii de masă 71) cît și printr-o scindareβ (ionii *s'*).

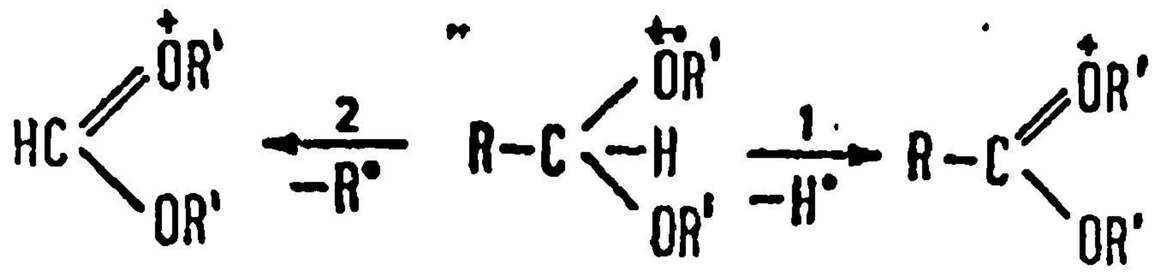
Tetrahidropiranul se fragmentează în mod asemănător.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.1.3. Acetali, cetali

Acetalii şi cetalii sînt clase de substanţe înrudite cu eterii şi prin urmare prezintă unele fragmentări caracteristice ale acestora.

i) Scindarea α a unui acetal *13* poate avea loc fie cu eliminarea hidrogenului (procesul 1) şi formarea ionilor *t*, fie cu eliminarea radicalului *R*



u 13 *t*, M−1

(procesul 2) şi formarea ionilor *u*. Ionii *t* sînt stabilizaţi de radicalul alchil *R* într-o măsură mai mare decît ionii *u* de către atomul de hidrogen. Pe de altă parte însă, formarea ionilor *u* implică ruperea unei legături C—C (energia de legătură 81 kcal/mol) pe cînd formarea ionilor *t* reclamă ruperea unei legături C—H (energia de legătură 98,5 kcal/mol). Acest fapt face ca ionii *u* să fie în general mai abundenţi, aşa cum rezultă din fig. 3—11, unde picul *m/e* 103 (*u*, $R' = R' = C_2H_5$) are o intensitate relativă de 14%, în timp ce picul *m/e* 117 (*t*, $R = CH_3$, $R' = R' = C_2H_5$) are intensitatea de numai 0,6%.

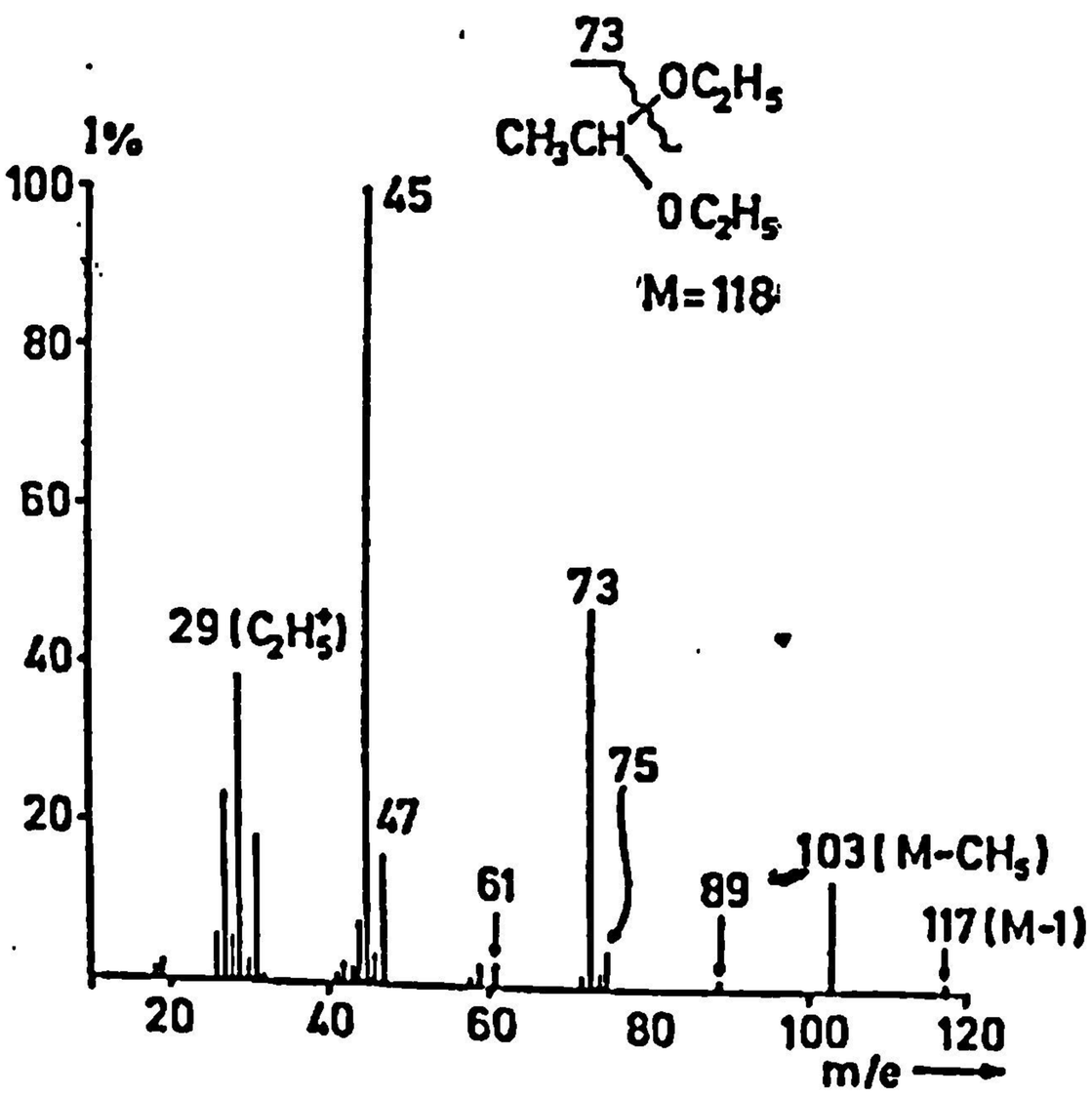


Fig. 3—11. Spectrul de masă al dietil-acetalului acetaldehidei.

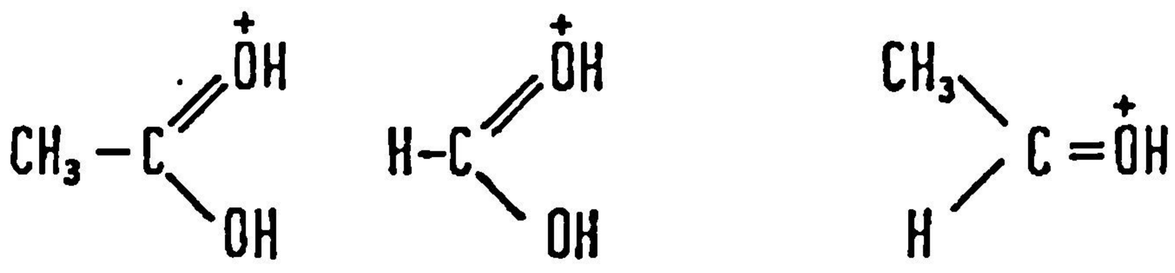
ii) Scindarea unei legături C—O este facilitată pe de o parte de stabilitatea relativ mare a radicalilor alcoxil eliminaţi iar pe de altă parte de stabi-

Scanned with OKEN Scanner

litatea ionilor „oniu" formaţi. În cazul dietilacetalului acetaldehidei (*14*) aceşti ioni (*v*) au abundenţa de 48%

14 V, m/e 73

iii) Ionii *t*, *u* şi *v* scindează etenă (în general alchenă) după un mecanism T_i' ducînd la formarea ionilor *x*, *y* şi respectiv *z*.



X m/e 61 Y m/e 47 Z m/e 45

După cum se observă din fig. 3—11 abundenţele acestor ioni sînt ridicate. Întrucît compuşii monooxigenaţi nu prezintă ioni cu aceste mase, picurile de la *m/e* 47, 61, 75 etc. sînt o dovadă certă pentru prezenţa a doi atomi de oxigen în spectrul de masă al unui compus necunoscut.

iv) Spectrele de masă ale acetalilor şi cetalilor nu prezintă ioni moleculari, însă ionii de fragmentare menţionaţi mai sus sînt foarte caracteristici.

v) O importanţă deosebită pentru stabilirea structurii cetonelor alifatice o au spectrele de masă ale etilen-cetalilor respectivi. Aceste spectre sînt atît de simple încît în mod practic picurile cele mai intense sînt cele corespunzătoare fragmentelor de scindare α. Ca o ilustrare poate servi spec-

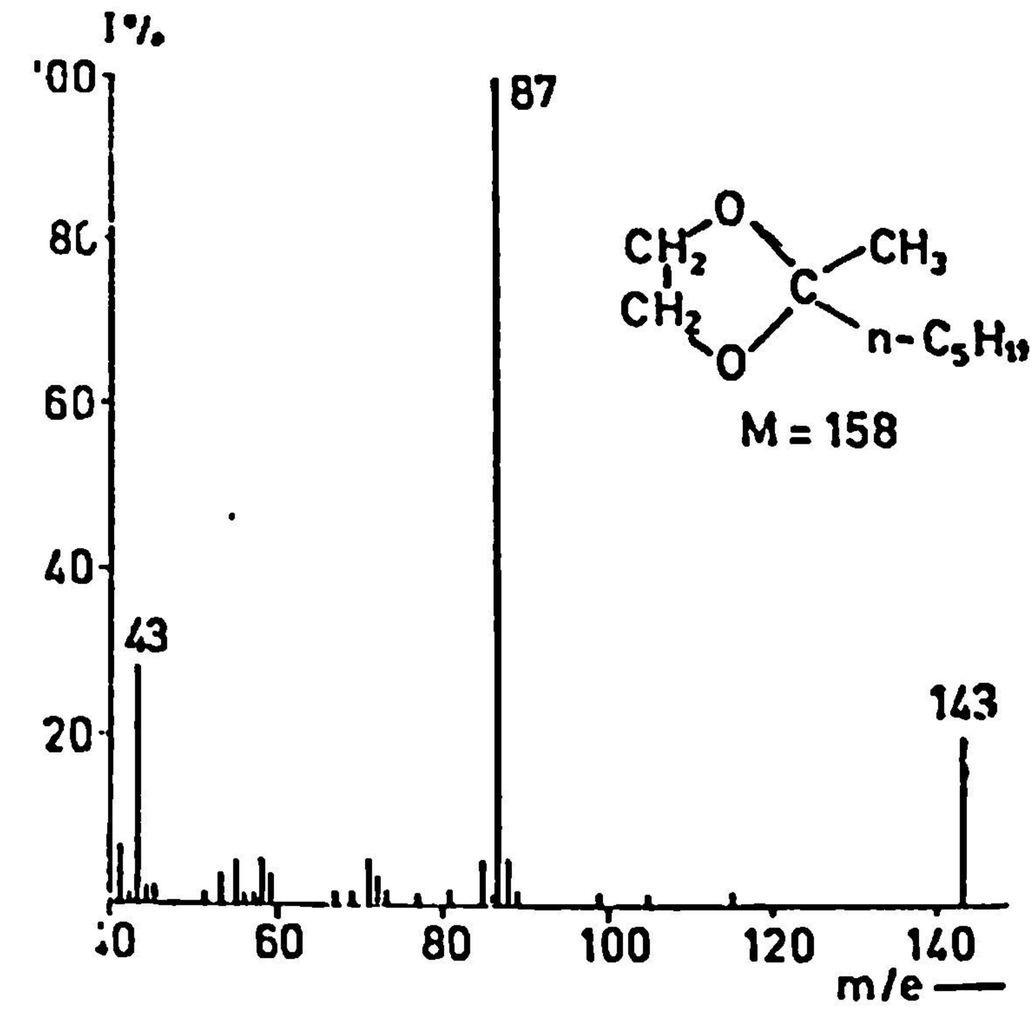
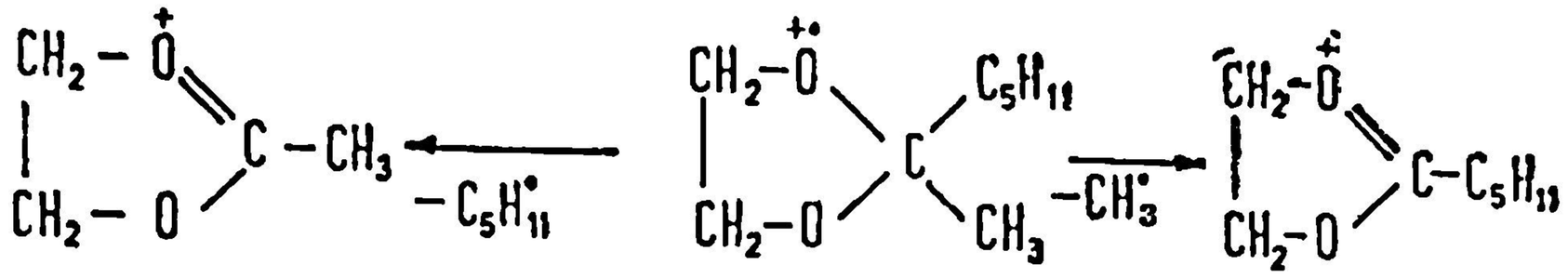


Fig. 3—12. Spectrul de masă al etilencetalului metil-pentilcetonei.

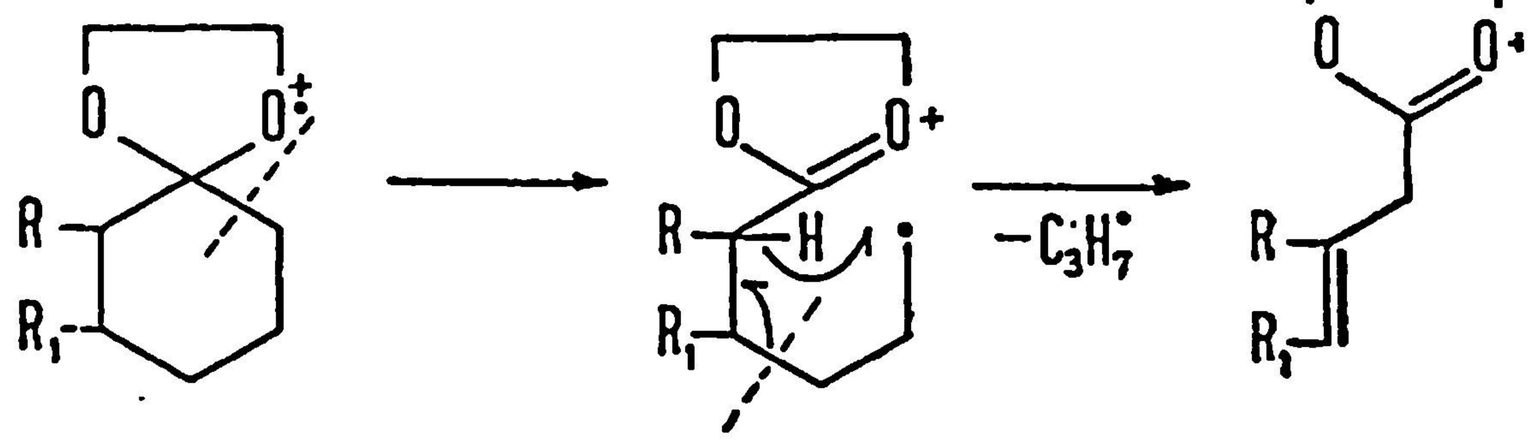
Scanned with OKEN Scanner

trul de masă al etilencetalului metil-pentil-cetonei (*15*) (fig. 3—12) unde picurile *m/e* 87 și *m/e* 143 ies în evidență.



a, m/e 87 15 b, m/e 143

vi) Etilen-cetalii cetonelor ciclice (*16*) suferă o fragmentare de tip C_3 ducînd în final la formarea unor ioni intenși *c* de masă $98+R+R_1$. În funcție de masa acestor ioni se poate stabili poziția și natura substituenților alchilici R și R_1.



16 c

Spectrele de masă ale etilen-cetalilor și-au găsit de asemenea o aplicație foarte utilă în stabilirea poziției cetonice în ceto-steroide (vezi fig. 2—19).

3.2.2. Compuși cu sulf

Prezența atomului de sulf în compușii organici poate fi ușor recunoscută printr-un pic situat cu 2 um deasupra picului molecular, datorat abundenței mărite a izotopului ^{34}S (4,4%).

Asemănarea proprietăților chimice ale sulfului și oxigenului este reflectată în scheme similare de fragmentare pentru compușii cu structură corespunzătoare. Însă, datorită capacității mai pronunțate a sulfului de a stabiliza sarcina pozitivă, atît ionii moleculari ai compușilor cu sulf cît și ionii de fragmentare ce conțin sulf au abundența mai ridicată decît ionii analogi din compușii oxigenați.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2.1. Mercaptani

Asemănarea cu alcoolii face de prisos o tratare detaliată a comportării lor în spectrometria de masă. Ar fi de remarcat următoarele aspecte caracteristice:

i) Mercaptanii prezintă un pic molecular mult mai pronunţat. Chiar *n*-undecantiolul ($C_{11}H_{23}SH$) prezintă un pic molecular cu o intensitate de 7% .

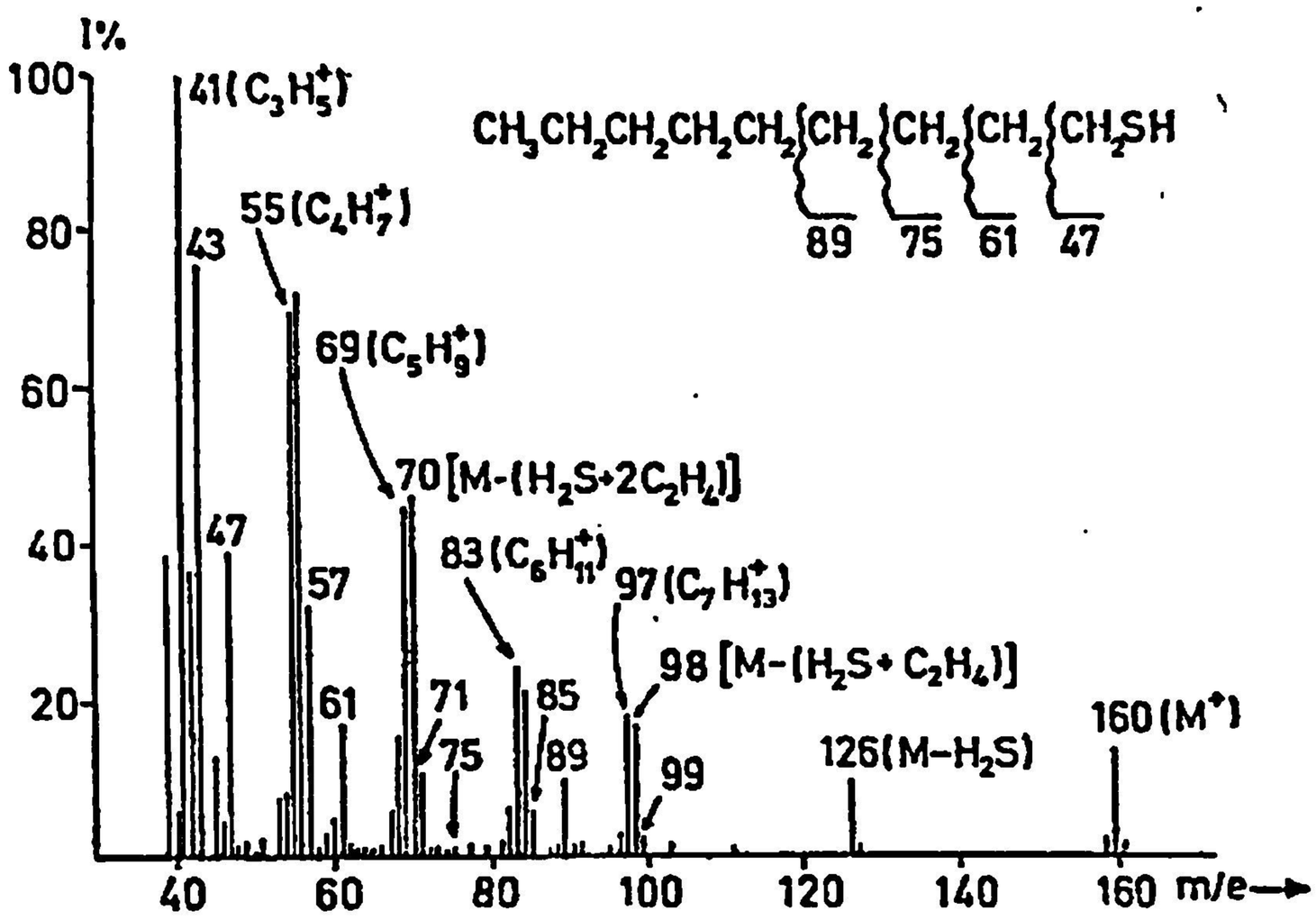
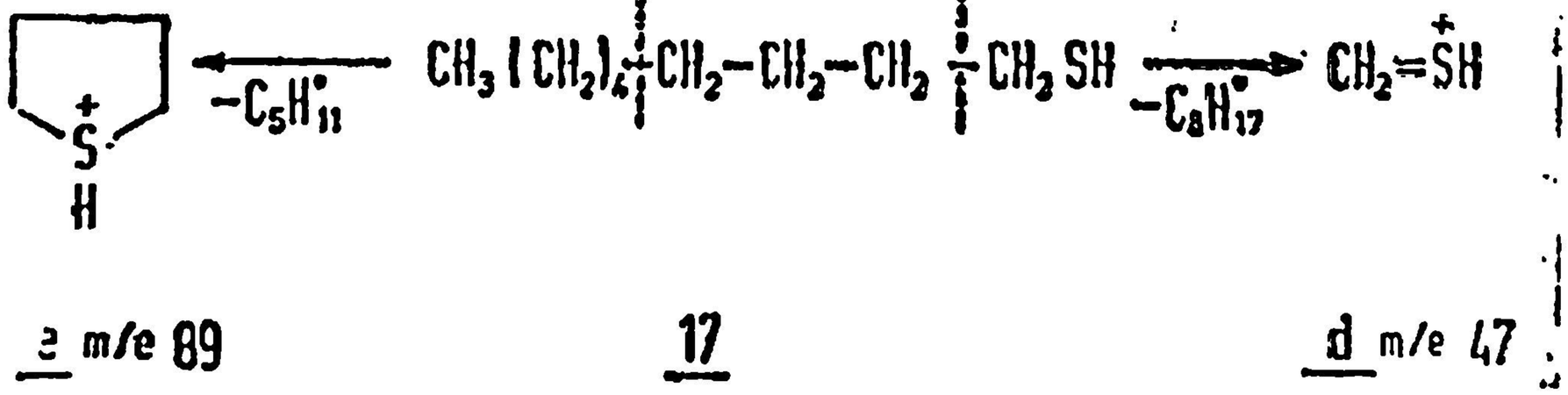


Fig. 3—13. Spectrul de masă al *n*-nonantiolului.

ii) Scindarea α este un mod de fragmentare favorizat (*d*, *m/e*, 47, fig. 3—13) însă se observă totodată şi scindări β (*m/e* 61), γ (*m/e* 75), δ (*m/e* 89). Este interesant de remarcat că intensitatea acestor picuri descreşte progresiv de la ionul *m/e* 47 la *m/e* 75, apoi creşte din nou la ionul *m/e* 89. Acest fapt se explică probabil printr-o creştere a stabilizării într-un ciclu de cinci atomi (vezi ionul *e*)



iii) Eliminarea hidrogenului sulfurat duce la formarea de ioni caracteristici (vezi *m/e* 126, fig. 3—13) însă abundența acestora e mai scăzută decît a analogilor $M-H_2O$ din alcooli. Acest fapt se explică prin stabilitatea mai mare a moleculei de apă în comparație cu cea a hidrogenului sulfurat.

3.2.2.2. Tioeteri. Tioacetali

i) Comportarea tioeterilor sub impactul electronic este întru totul analoagă cu cea a eterilor analogi. Ar fi de remarcat doar abundența mult mai pronunțată a fragmentelor stabilizate prin închiderea ciclului (vezi de exemplu ionii *m/e* 75, 103 și 117 din fig. 3—14).

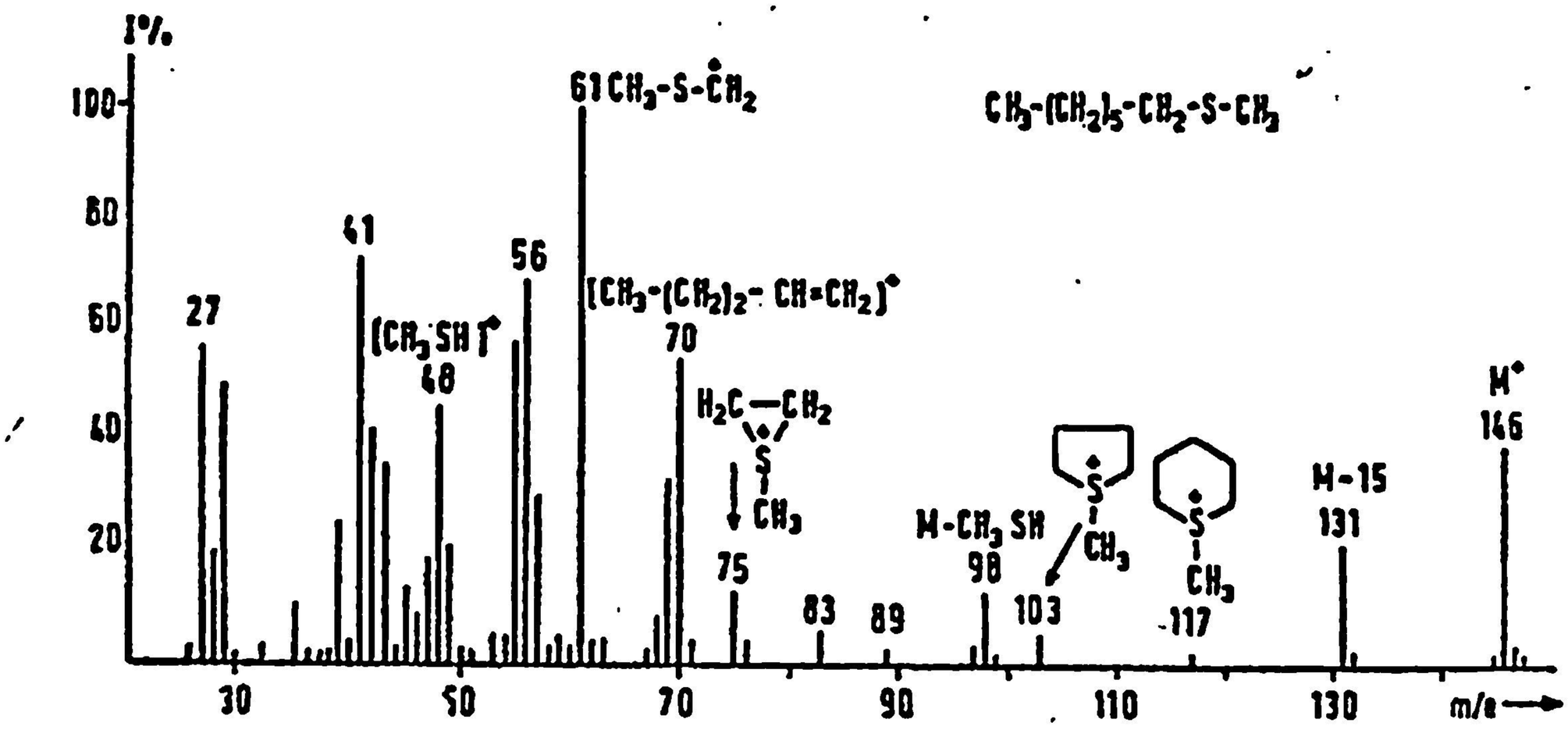
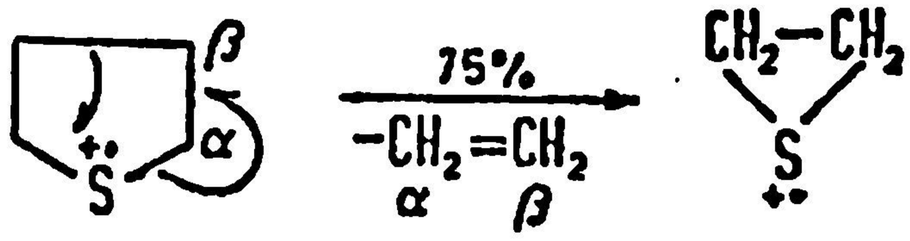


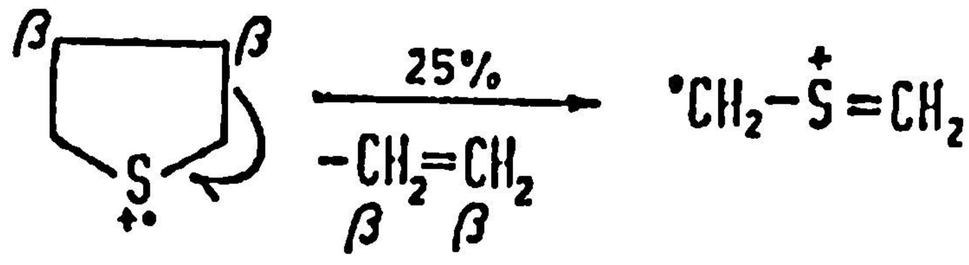
Fig. 3—14. Spectrul de masă al metil-*n*-heptil-tioeterului.

ii) Tioeterii ciclici se fragmentează diferit de eterii analogi. Așa de exemplu tetrahidrotiofenul *18* prezintă, pe lîngă scindarea de hidrogen (65% din α și 35% din β întocmai ca tetrahidrofuranul *12*), cel mai abundent ion din spectru la *m/e* 60, format prin scindare de etilenă din diferite poziții ale moleculei după cum urmează (dovedit cu ^{13}C):



18 m/e 60

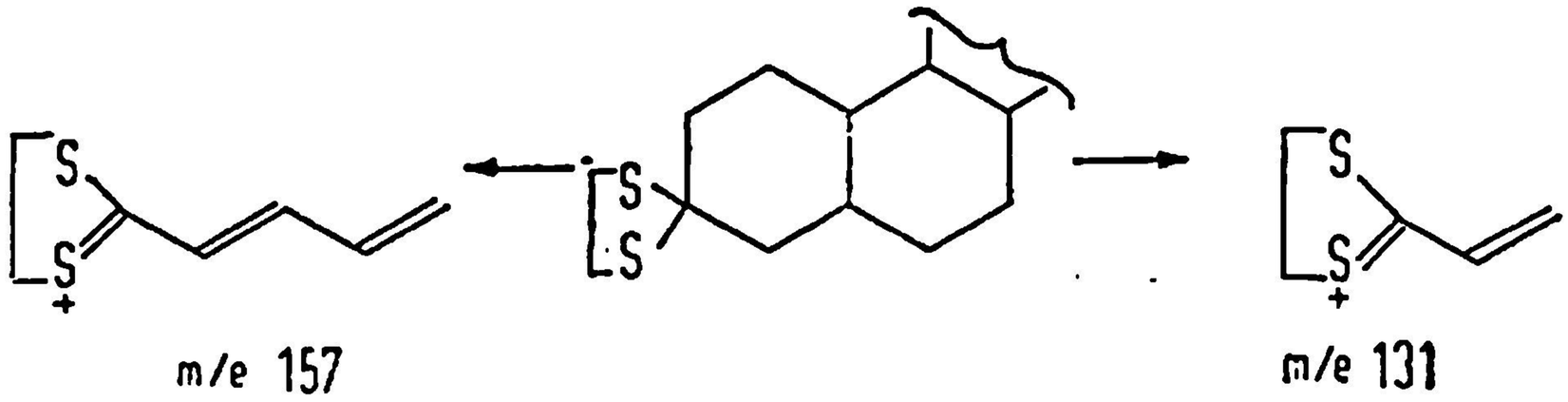
Scanned with OKEN Scanner



18 m/e 60

iii) Tiocetalii au fost mai puţin studiaţi decît cetalii. Pe baza datelor existente se poate însă afirma că nu există diferenţe pronunţate între modurile de fragmentare ale celor două clase de substanţe analoage.

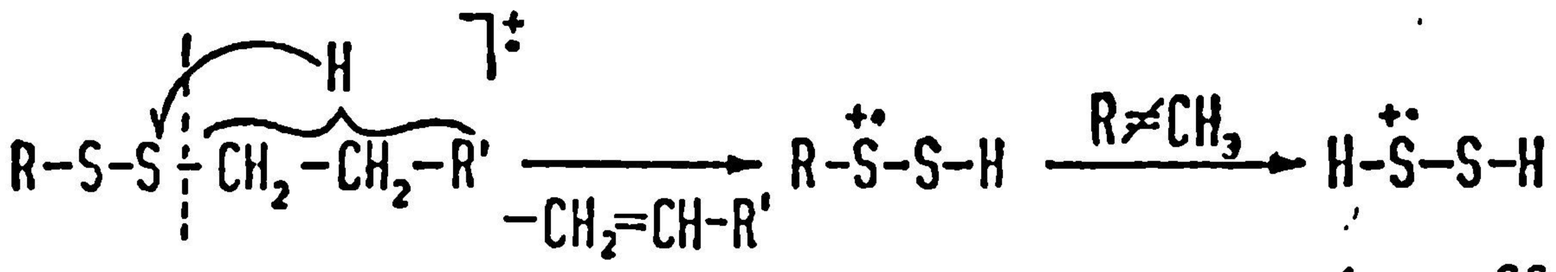
3-Etilen-tiocetalii cetonelor steroide prezintă un ion abundent la *m/e* 131 care este analog atît ca structură cît şi ca mecanism de formare cu ionul oxigenat analog *m/e* 99, precum şi un ion mai puţin abundent la *m/e* 157. Aceşti ioni sînt însă mai puţin abundenţi decît analogii oxigenaţi, ceea ce îi face mai puţin utili în stabilirea structurii :



m/e 157 m/e 131

3.2.2.3. Disulfuri

i) Disulfurile saturate a căror radicali alchil sînt mai mari decît metil suferă o scindare a legăturii S—C şi transferul unui atom de hidrogen spre atomul de sulf. Ionul format elimină în acelaşi mod o moleculă de olefină dînd ionul *f*, *m/e* 66 foarte abundent (vezi fig. 3—15) :



f, m/e 66

Scanned with OKEN Scanner

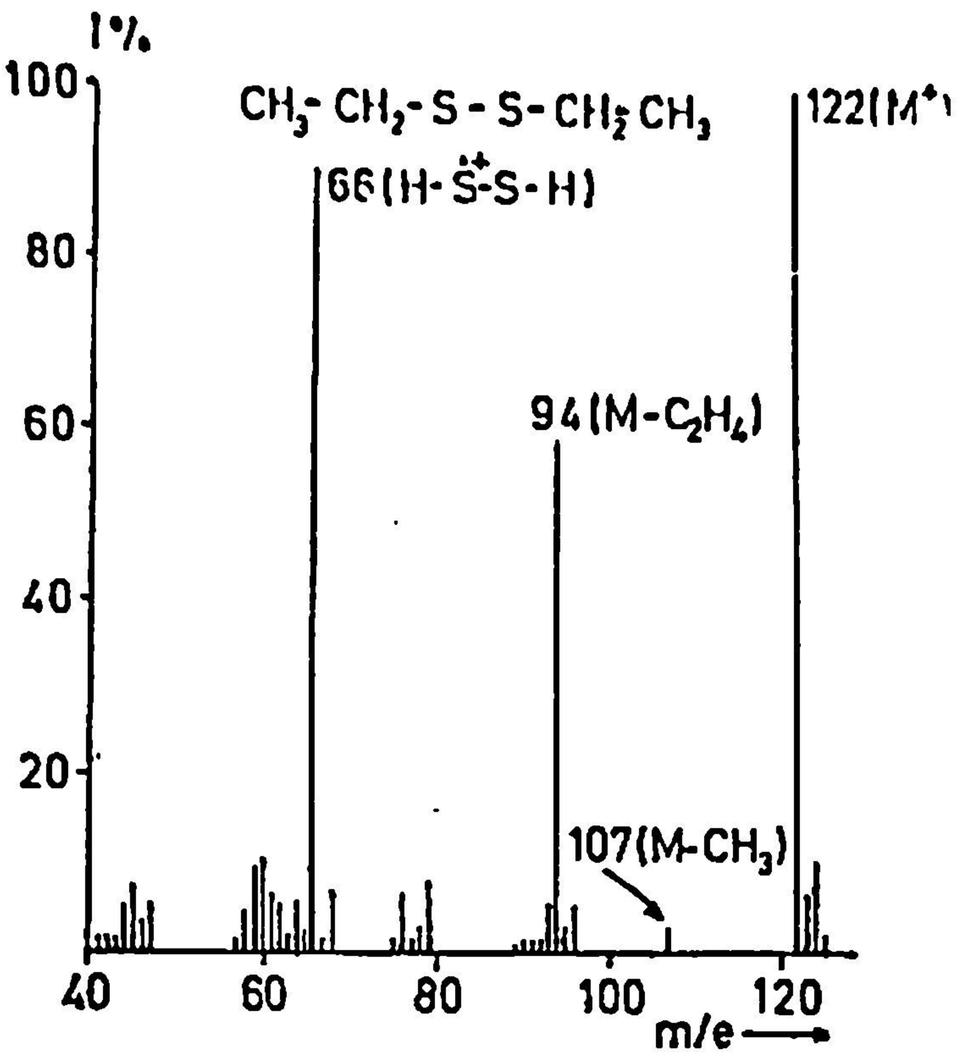
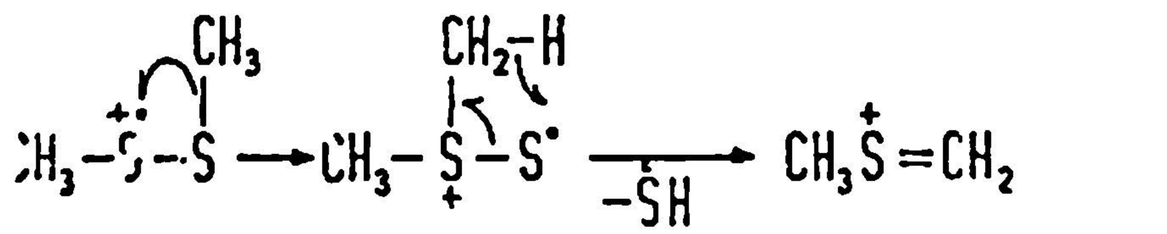
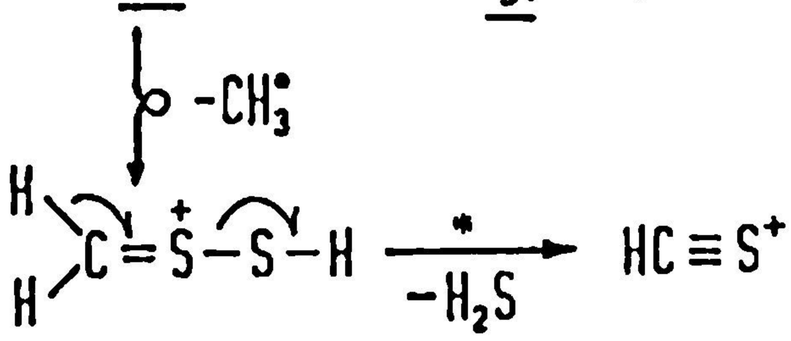


Fig. 3—15. Spectrul de masă al dietil-disulfurii.

ii) Dimetil-disulfura (*19*) prezintă o comportare aparte, neputînd elimina olefină. Pe lîngă eliminarea uneia sau a ambelor grupe metil s-a observat expulzarea grupei sulfhidril (*19'* → *g*) din ionul molecular, precum şi pierderea de hidrogen sulfurat din specia $M-CH_3$ (*h* → *i*). Aceste fragmentări se pot raţionaliza astfel:



19 19' g, m/e 61 (19%)



h, m/e 79 (80%) i, m/e 45 (100%)

iii) Spectrele de masă ale disulfurilor prezintă picuri moleculare intense.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.3. Compuşi cu azot

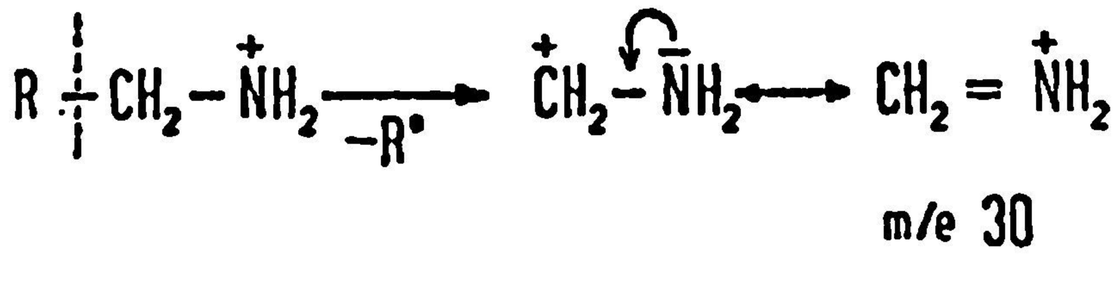
Spectrele de masă ale compuşilor cu azot se aseamănă cu cele ale compuşilor cu oxigen şi sulf. Totuşi caracterul mai slab electronegativ al azotului în comparaţie cu oxigenul şi sulful face ca acesta să piardă mai uşor electronii şi ca atare să permită o stabilizare a sarcinii pozitive la atomul vecin. Ca urmare tendinţa de formare a fragmentelor ce conţin azot e deosebit de mare şi implicit fragmentele de hidrocarburi scad în importanţă în comparaţie cu compuşii oxigenaţi.

Prezenţa azotului într-un compus poate fi detectată cu ajutorul „regulii azotului" (§ 2.2.2.1). Cu această ocazie ar fi bine să se precizeze că fragmentele ce conţin un atom de azot şi sînt formate printr-o scindare simplă posedă o masă pară şi un număr de electroni par. Cum fragmentele cu un număr par de electroni sînt mai stabile, înseamnă că în spectrele compuşilor cu un atom de azot (sau cu un număr impar de atomi de azot) vor domina fragmentele de masă pară. E şi acesta un criteriu de recunoaştere a compuşilor cu azot. Cînd numărul atomilor de azot e par, fragmentele formate prin scindare simplă au masă impară şi deci se confundă cu cele fără azot. De multe ori însă, ionii ce conţin azot apar şi cu sarcină dublă ceea ce face ca şi în acest caz al ionilor cu masă impară, diferenţierea de ionii fără azot să se facă uşor prin observarea unor picuri la jumătăţi de mase.

3.2.3.1. Amine

Spectrele de masă ale aminelor primare se aseamănă cu cele ale alcoolilor primari, iar cele ale aminelor secundare şi terţiare cu ale eterilor. Desigur în cazul aminelor terţiare situaţia se complică puţin fiind vorba de trei resturi alchil legate de un heteroatom.

i) Prin scindarea α a aminelor primare se obţine un fragment de masă *m/e* 30.



După cum rezultă din fig. 2—12 picul corespunzător acestui fragment depăşeşte cu mult intensitatea celorlalte fragmente de hidrocarbură sau a celora obţinute prin scindare β, γ, δ etc.

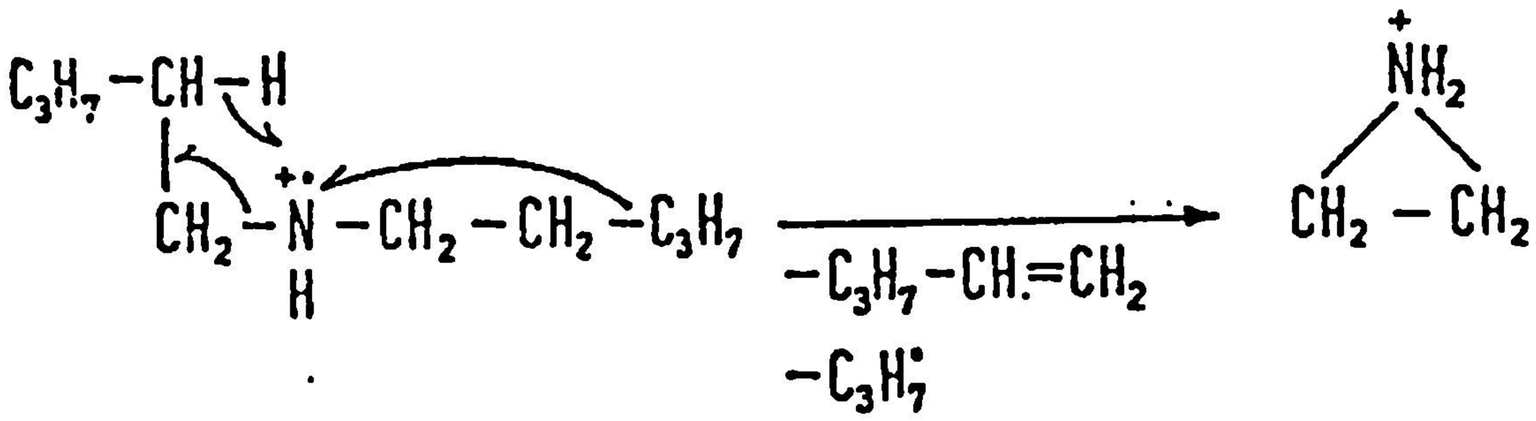
Scanned with OKEN Scanner

În cazul a trei compuși analogi cu O, S și N intensitatea picurilor corespunzătoare fragmentelor de scindare α crește în ordinea:

$$CH_2=\overset{+}{O}H \;<\; CH_2=\overset{+}{S}H \;<\; CH_2=\overset{+}{N}H_2$$

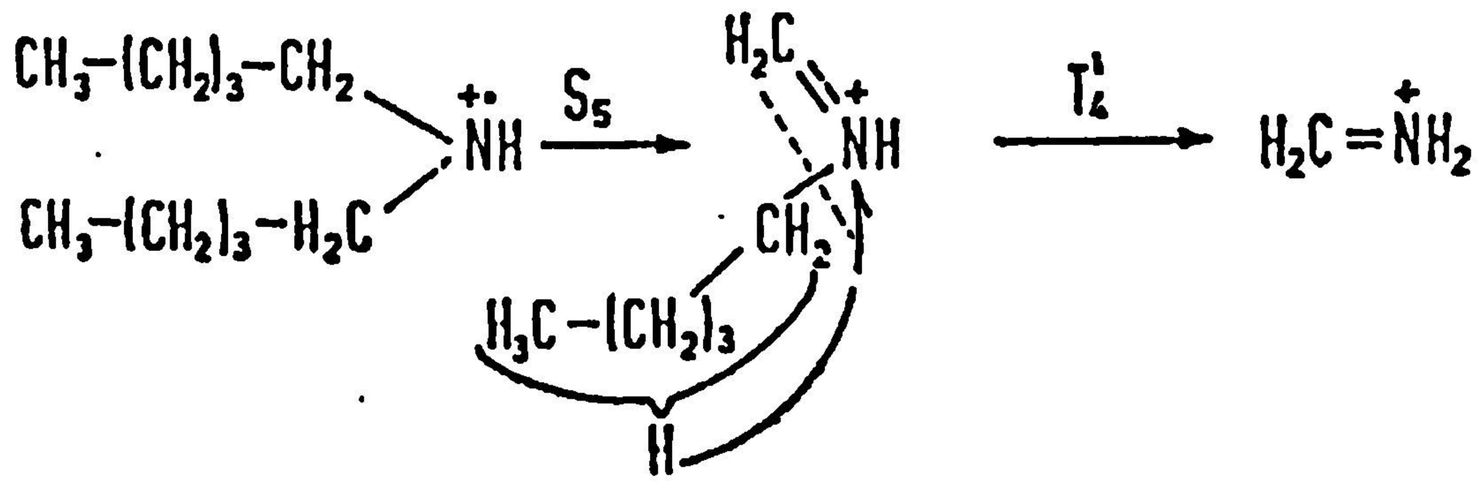
m/e 31 m/e 47 m/e 30

ii) Aminele secundare prezintă un ion destul de abundent la *m/e* 44 (vezi fig. 3—16), format printr-o scindare dublă (β și C—N) însoțită de migrarea unui hidrogen.



20 m/e 44

iii) Aminele secundare suferă o scindare α de tip S_5 urmată de o transpoziție T'_4. Așa de exemplu spectrul di-*n*-amil-aminei (*20*) (fig. 3—16) evidențiază ionii *j* și *k* formați în aceste reacții de fragmentare.



20a j, m/e 100 k, m/e 30

Dacă amina secundară este asimetrică, evident, scindarea α are loc de preferință la nivelul lanțului mai lung, sau ramificat la atomul de carbon

Scanned with OKEN Scanner

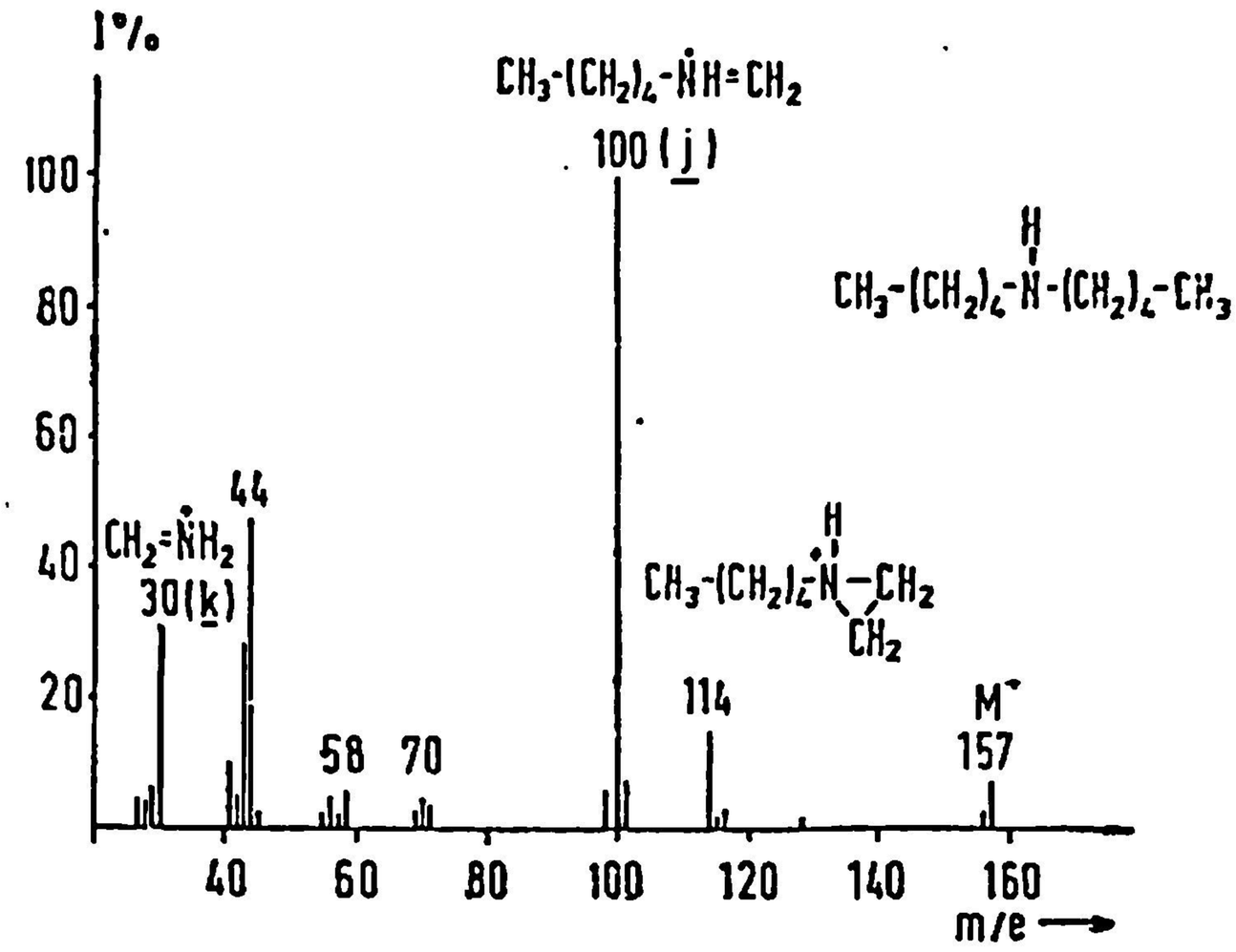


Fig. 3—16. Spectrul de masă al di-*n*-amil-aminei.

din α, obţinîndu-se ambii ioni de scindare α, care apoi printr-o fragmentare T'_4, duc la acelaşi ion *k*, *m/e* 30.

iv) Fragmentarea aminelor terţiare este cea aşteptată şi ea este bine ilustrată de *N*-metil-*N*-izopropil-*N*-*n*-butilamină (*21*) (fig. 3—17).

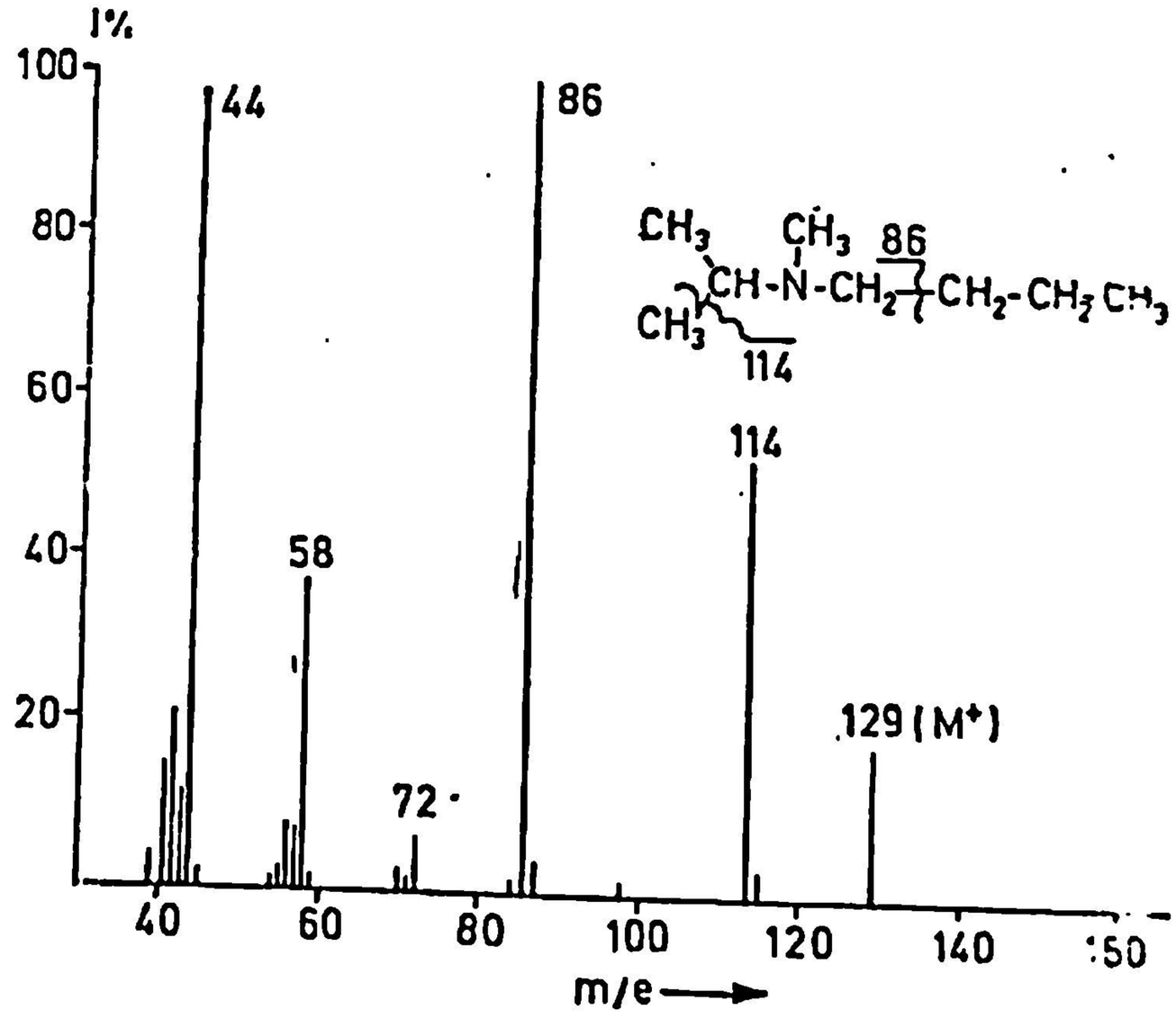
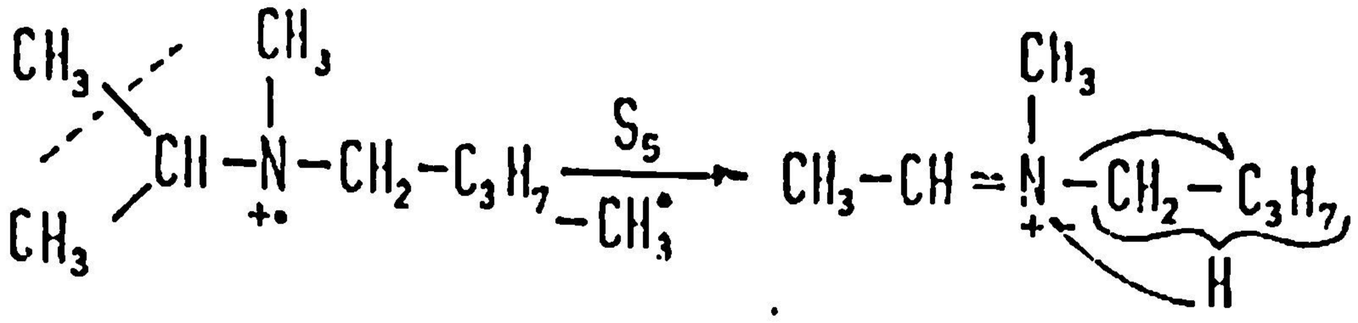
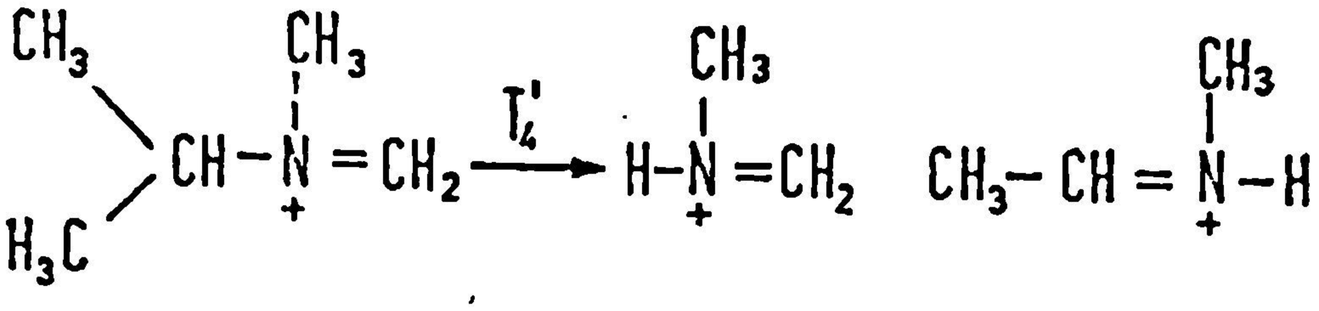


Fig. 3—17. Spectrul de masă al *N*-metil-N-izopropil-N-*n*-butilamină.

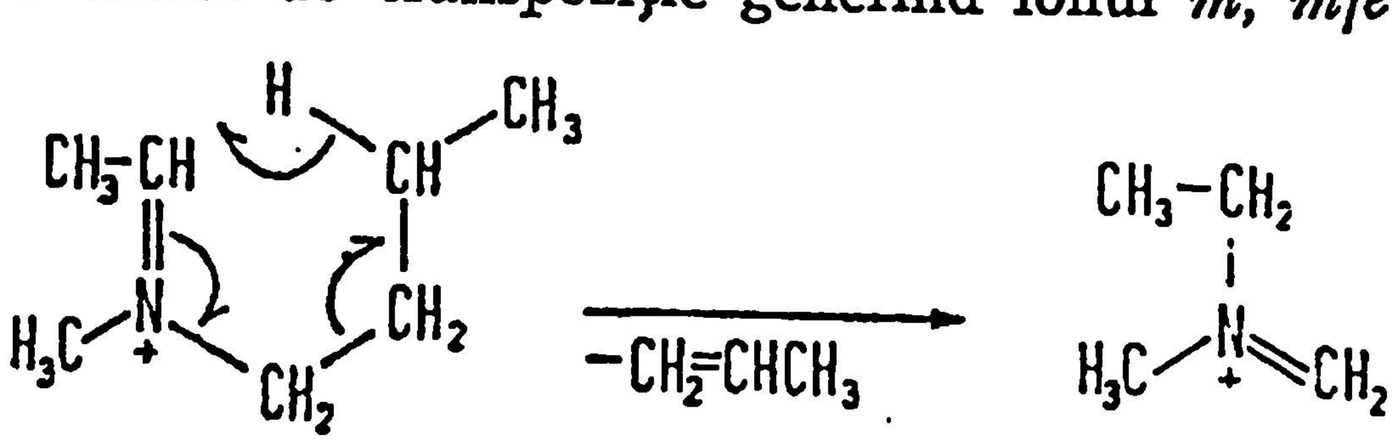


21 — S_5 | $-C_3H_7^{\bullet}$ → l, m/e 114 — T_4' | $-C_4H_8$



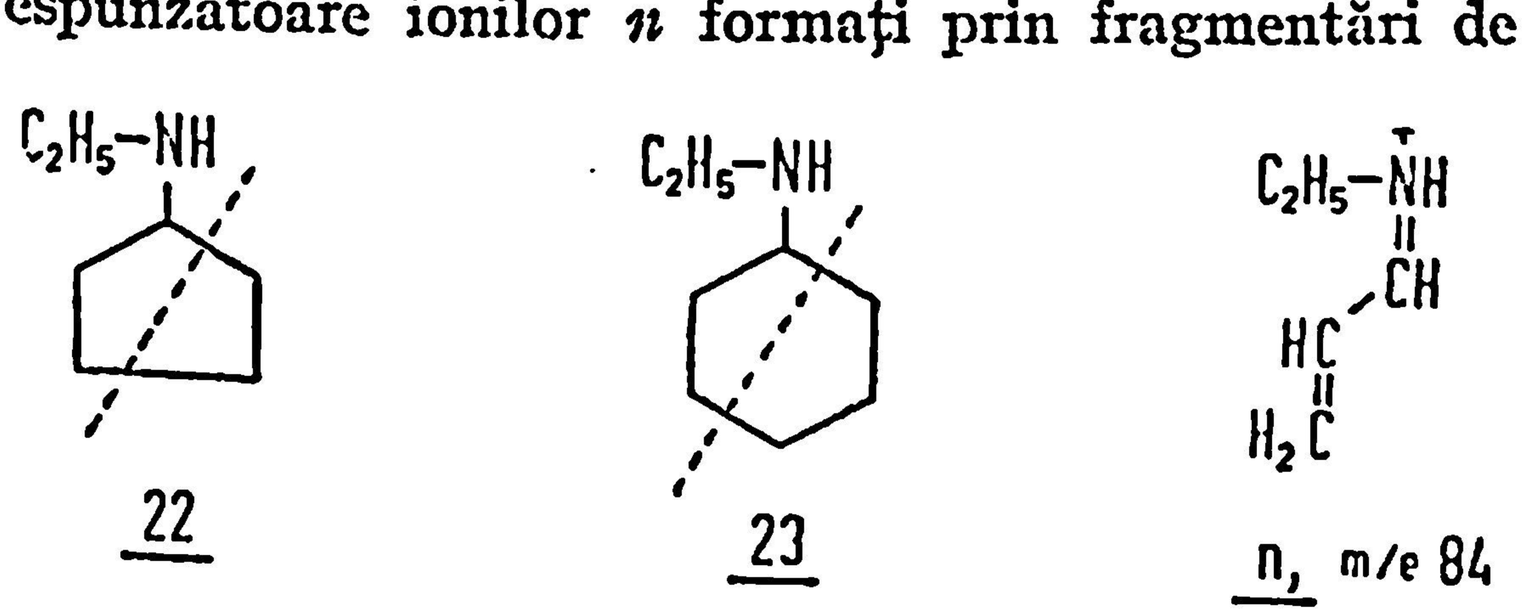
m/e 86 m/e 44 m/e 58

v) Ionii proveniți din scindarea α (S_5) ce au un rest alchil cu cel puțin 3 atomi de carbon pot suferi o transpoziție McLafferty, ducînd la formarea unor ioni de abundență relativ scăzută. Ionul *l* din exemplul de mai sus poate suferi o astfel de transpoziție generînd ionul *m*, *m/e* 72.



l, m/e 114 m, m/e 72

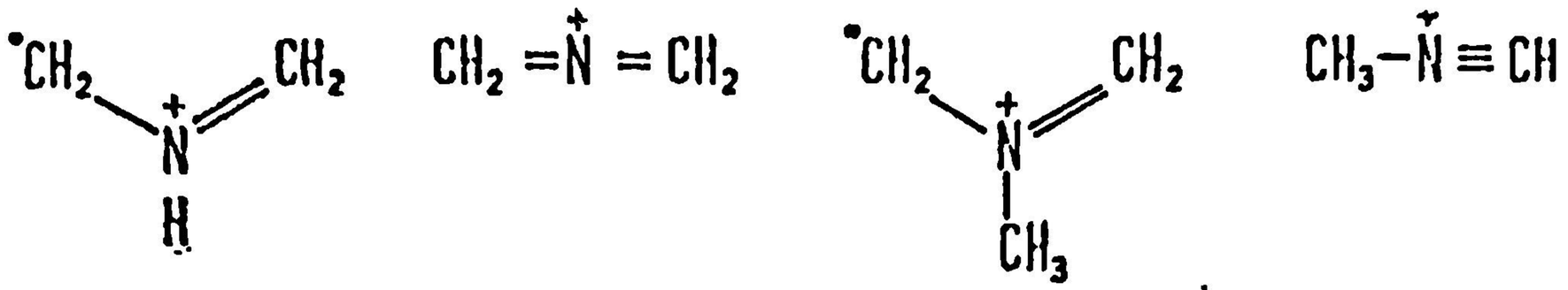
vi) Cicloalchilaminele suferă fragmentările de tip C_3 caracteristice compușilor aliciclici. Așa de exemplu, spectrele de masă ale *N*-etilciclopentilaminei (*22*) și *N*-etilciclohexilaminei (*23*) sînt dominate de picurile *m/e* 84 corespunzătoare ionilor *n* formați prin fragmentări de tip C_3.



22 23 n, m/e 84

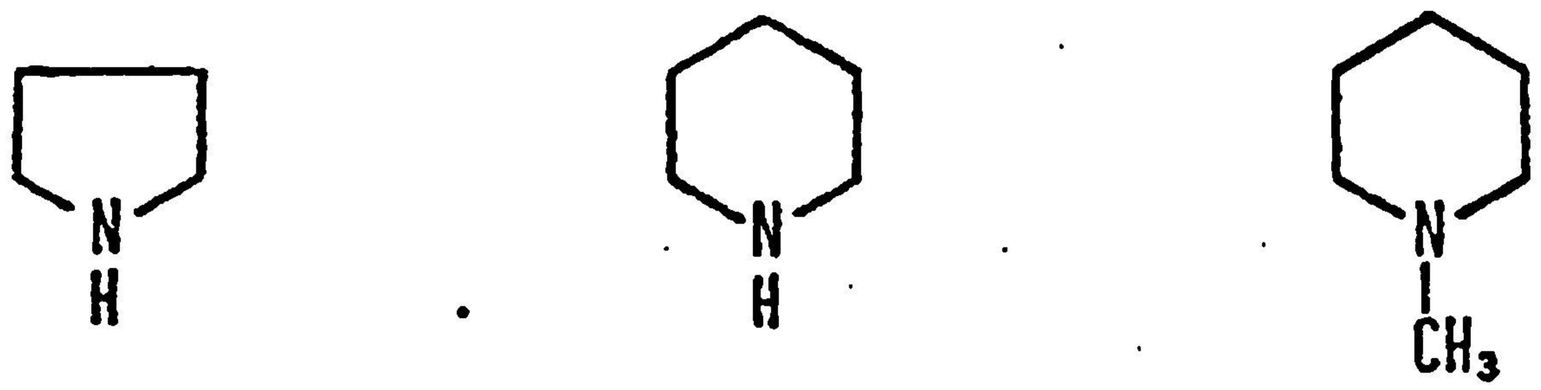
Scanned with OKEN Scanner

Aminele ciclice de tipul pirolidinei (*24*) şi piperidinei (*25*) se caracterizează prin scindare α de ambele părţi ale azotului, formîndu-se fragmentele



o, m/e 43 p, m/e 42 q, m/e 57 r, m/e 42

o şi *p* în cazul derivaţilor nesubstituiţi la azot sau *q* şi *r* în cazul derivaţilor *N*-metilaţi (26).



24 25 26

Pentru ilustrare se dă spectrul *N*-metil-pirolidinei (fig. 3—18).

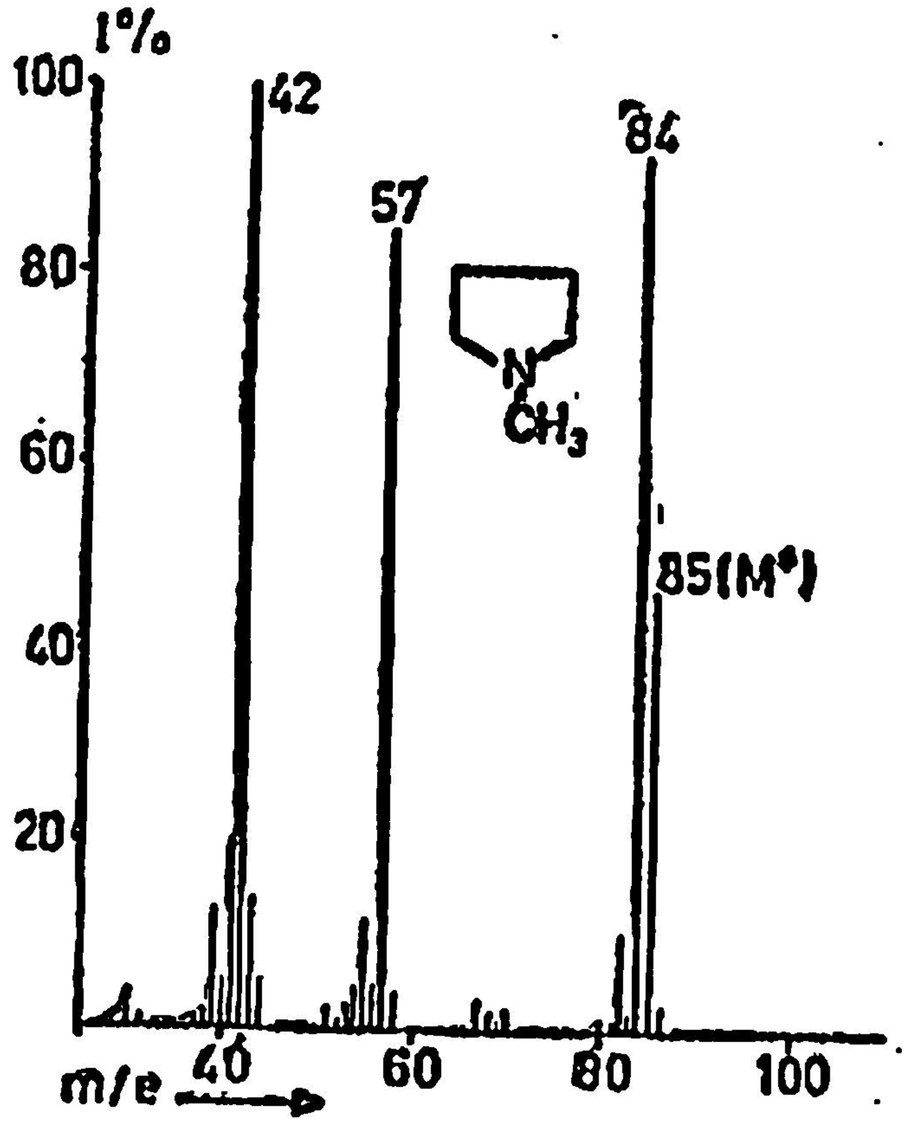
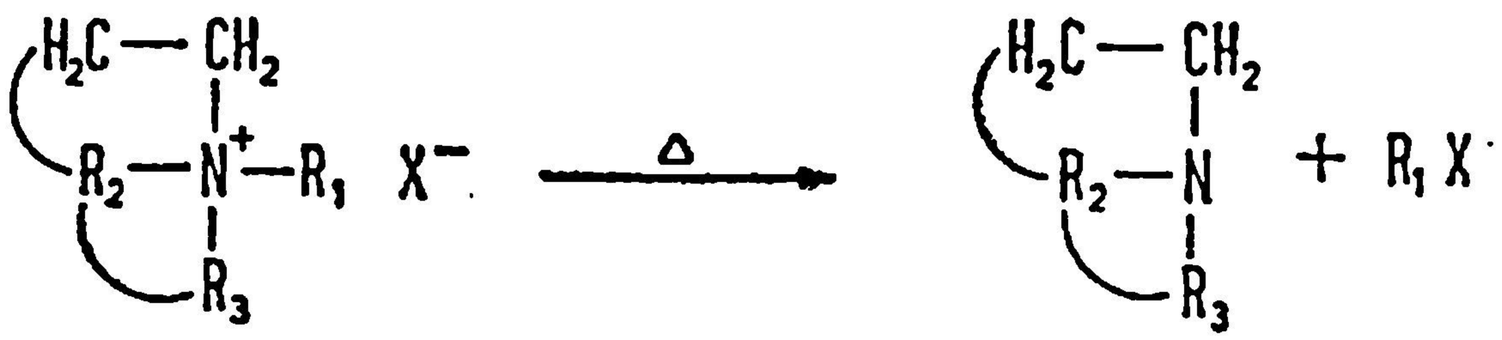


Fig. 3—18. Spectrul de masă al *N*-metil-pirolidinei.

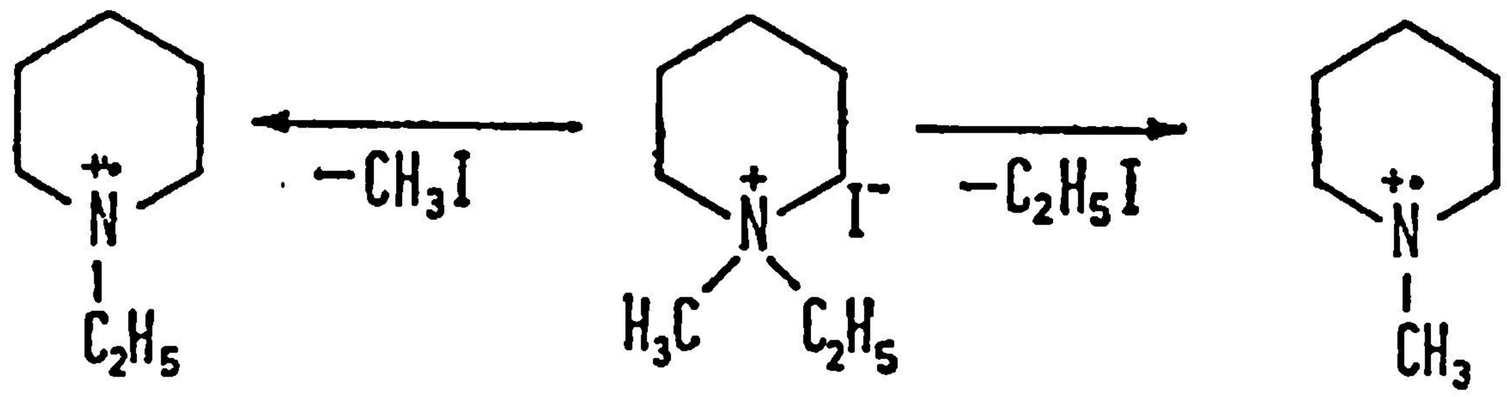
3.2.3.2. Săruri cuaternare de amoniu

Sărurile cuaternare de amoniu ca atare sînt nevolatile aşa încît spectrele lor de masă nu pot fi înregistrate. Însă prin introducerea lor în spectrometrul de masă are loc o descompunere termică a acestora în particule neutre care apoi sînt volatilizate şi ionizate. O sare de formula generală *27* poate suferi trei tipuri de reacţii de degradare în spectrometrul de masă:

i) Reacţia cea mai evidentă este dezalchilarea. Ea are ca rezultat obţinerea unui spectru de masă format prin suprapunerea spectrelor norbazei (*28*) şi a halogenurii de alchil respective, aşa cum rezultă din spectrul de masă al iodurii de metil-etil-piperidinium (*29*) (fig 3—19)

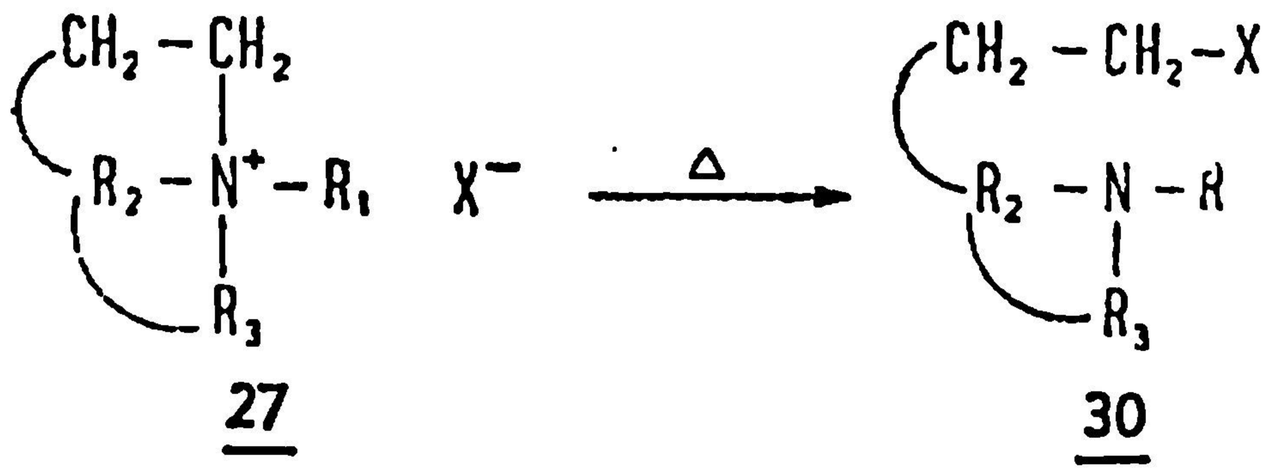


27 28



m/e 113 29 m/e 99

ii) Anionul poate să atace unul din substituenţii azotului, formînd o amină terţiară (*30*) substituită cu un halogen. În aceste cazuri spectrul de masă prezintă un ion cu masa egală cu a sării cuaternare de amoniu însă fragmentarea acestui ion este diferită de cea a nor-bazei.



27 30

Această fragmentare a fost observată în cazul unor alcaloizi.

Scanned with OKEN Scanner

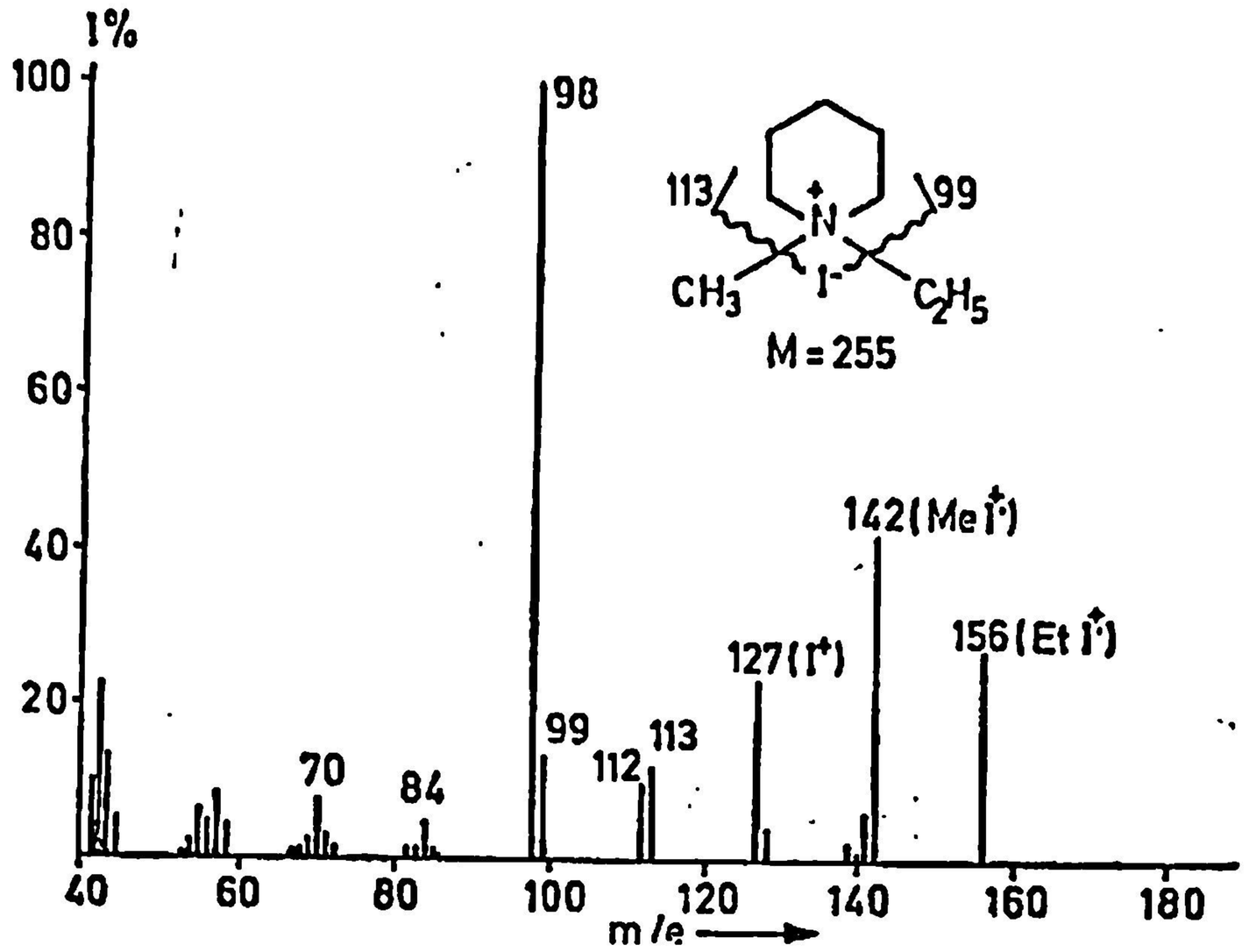
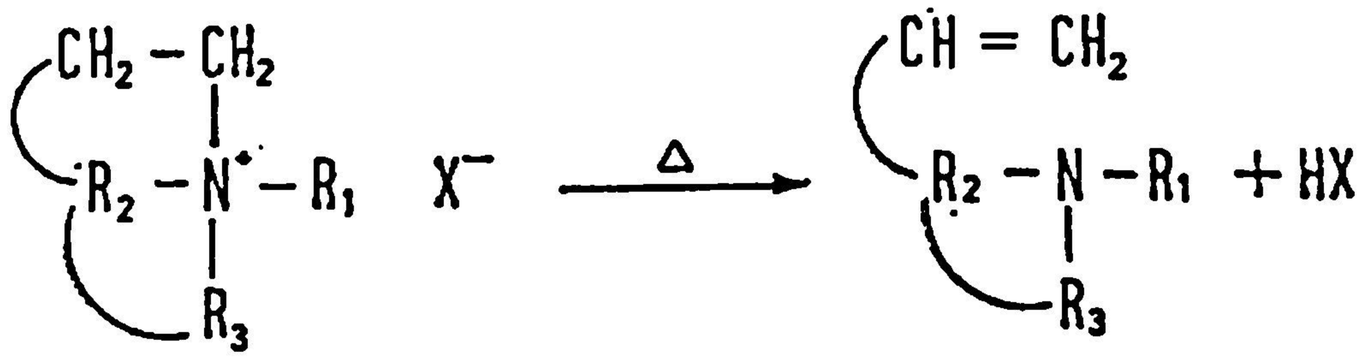


Fig. 3—19. Spectrul de masă al iodurii de metil-etil-piperidinium.

iii) Al treilea caz constă într-o degradare Hoffmann tipică cu eliminarea acidului halogenat. Spectrul de masă este format din suprapunerea produsului de degradare Hoffmann (*31*) şi a acidului halogenat.



27 31

În cazul moleculelor complexe, aceste trei tipuri de fragmentări nu se pot distinge atît de uşor întrucît pot avea loc reacţii paralele de degradare la fiecare din cei patru substituenţi ai azotului formînd diferiţi produşi de tipul *30* sau *31*.

S-a observat de asemenea că natura anionului poate influenţa degradarea, iodurile favorizînd dezalchilarea iar fluorurile degradarea Hoffmann.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.4. Compuși halogenați

Prezența halogenilor în molecula unui compus se poate recunoaște cu ajutorul spectrului de masă după cum urmează:

Ionii ce conțin clor sau brom prezintă picuri izotopice (vezi § 2.2.3) distanțate cu cîte 2 um; raportul intensităților acestora diferă în funcție de numărul atomilor de clor sau/și brom existenți în ionul respectiv (vezi fig. 2—6).

Iodul se pune în evidență prin existența unui pic la *m/e* 127 (I^+) însoțit de un pic situat la $M-127$.

Prezența fluorului este mai greu de constatat de la prima vedere, însă ea se reliefează la o analiză atentă a spectrului din existența unor picuri mai puțin întîlnite în compușii nefluorurați ca de ex.: *m/e* 33 (CH_2F^+), *m/e* 69 (CF_3^+) etc.

Spectrele de masă ale compușilor halogenați prezintă cîteva caracteristici, exemplificate în cele ce urmează pentru halogenurile de alchil.

i) Compararea spectrelor de masă ale compușilor halogenați analogi arată că intensitatea picului molecular este în general cea mai scăzută la fluoroalcani. Acest fapt se explică prin aceea că ionizarea fluorderivaților necesită cea mai mare cantitate de energie și întocmai ca și în cazul hidrocarburilor, pentru fragmentarea ionilor moleculari e necesară o cantitate mică de energie suplimentară, așa încît valorile ΔE sînt foarte mici (vezi fig. 2—8).

ii) Halogenurile de alchil supuse impactului electronic se comportă diferit de compușii ce conțin un substituent de ordinul I, descriși anterior. Bazicitatea mai scăzută a halcgenilor în comparație cu cea a azotului, oxigenului sau sulfului îngreunează stabilizarea sarcinii pozitive la atomul de carbon vecin, așa încît halogenurile prezintă o mai mică tendință de scindare α (tip S_5) cu formarea fragmentelor $\overset{+}{C}-X$ decît aminele, alcoolii, eterii etc. De remarcat că fragmentele de tipul $\overset{+}{C}H_2-X$ prezintă cea mai mare intensitate în cazul cînd X este fluor, deși chiar fluorul prezintă cea mai mică tendință de cedare a sarcinii negative din seria halogenilor. Această anomalie aparentă devine explicabilă dacă se ia în considerare bilanțul de energie total al reacției de fragmentare și nu se apreciază doar stabilitatea fragmentelor. Cu excepția legăturii C—F toate celelalte legături carbon-halogen sînt mai slabe decît legăturile C—C (vezi tabelul de mai jos). De aceea scindarea unui halogen (tip S_2) necesită mai puțină energie decît formarea ionilor $\overset{+}{C}H_2-X$; în seria acestor ioni, capacitatea de stabilizare a sarcinii scade de la iod spre fluor. Însă, deoarece legătura C—F este cea mai tare, o scindare a fluorului este improbabilă, iar fragmentele $\overset{+}{C}H_2-F$ cîștigă mult în abundență.

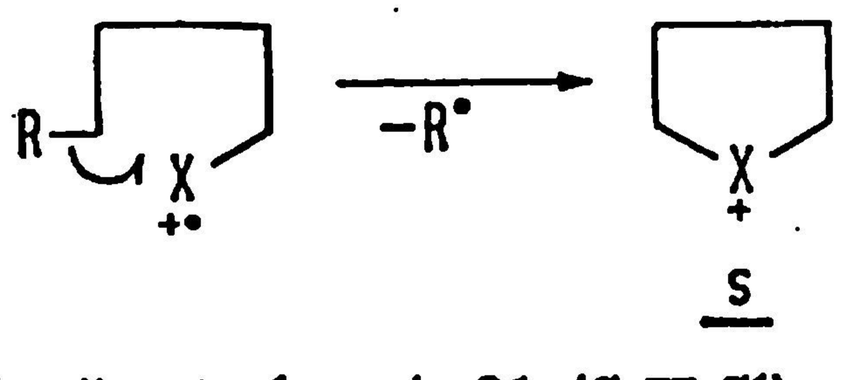
Scanned with OKEN Scanner

Valorile medii ale energiilor de legătură (Kcal/mol)

C—C	81
C—H	98.5
C—F	120
C—Cl	78
C—Br	65
C—I	57

iii) Tăria pronunţată a legăturii C—F face ca fragmentarea fluorderivaţilor să aibă loc la nivelul legăturilor C—C sau C—H formînd ioni cu formula $C_nH_{2n}F^+$, spre deosebire de ceilalţi derivaţi halogenaţi care suferă mai uşor scindarea legăturii C—X cu formarea ionilor de hidrocarbură $C_nH_{2n+1}^+$.

iv) Spectrele de masă ale clorurilor şi bromurilor de alchil liniare de la C_6—C_{18} prezintă ca picuri de bază (sau foarte intense) ioni ciclici cu 5 atomi (*s*) de formulă $C_4H_8X^+$(*m/e* 91 pentru X = Cl şi *m/e* 135, 137 pentru X = Br). Aşa de exemplu în spectrul de masă al clorurii de heptil (*32*)



(fig. 3—20) picul de bază este la *m/e* 91 (C_4H_8Cl).

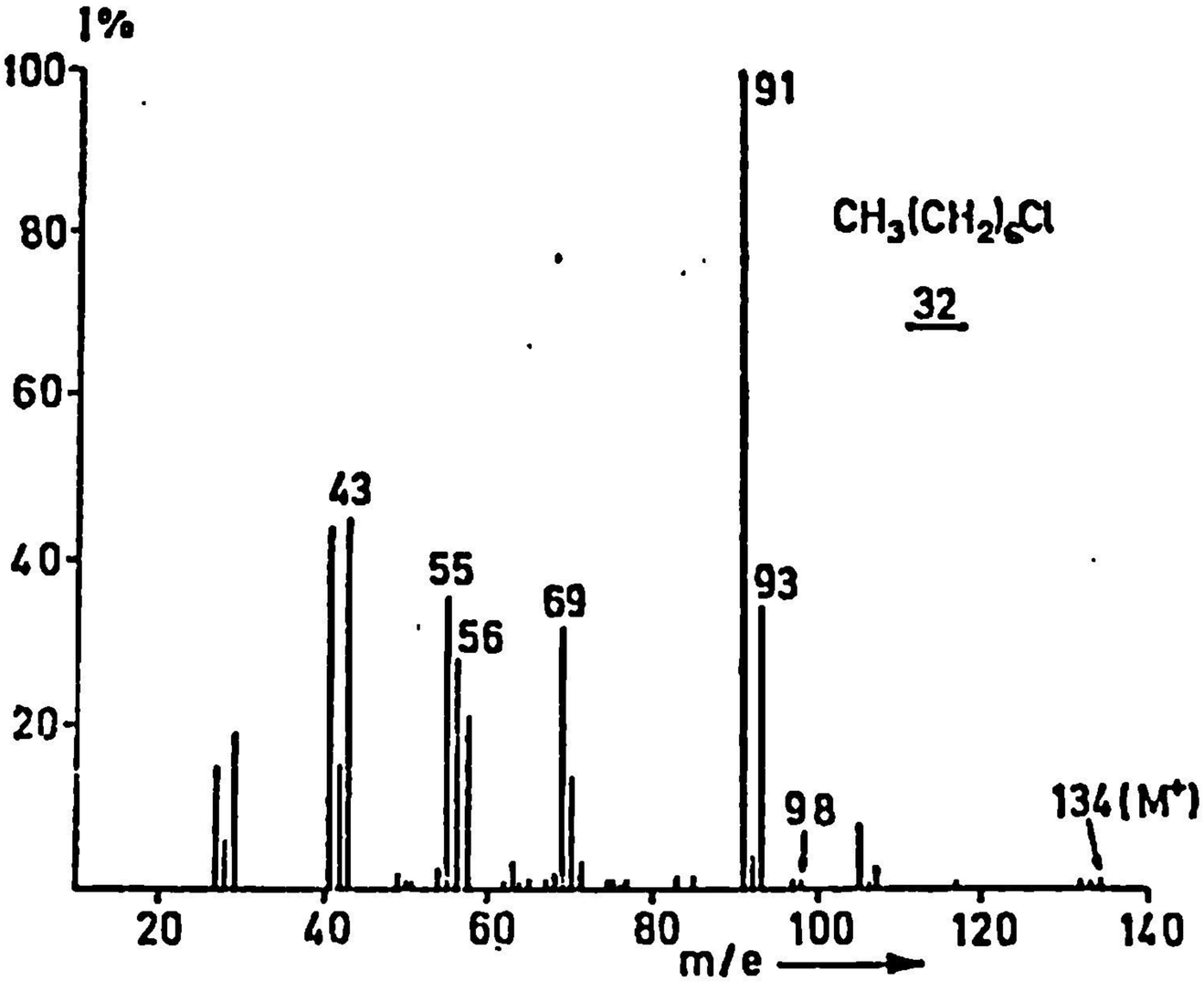


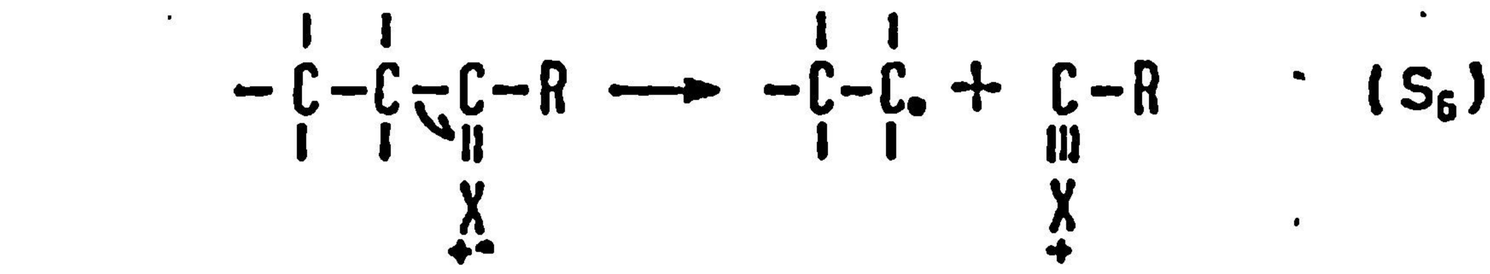
Fig. 3—20. Spectrul de masă al clorurii de heptil.

Scanned with OKEN Scanner

v) În afara ionilor ce conţin halogen menţionaţi la punctele i-iv, spectrele compuşilor halogenaţi se caracterizează prin ioni de hidrocarbură de formulă $C_nH_{2n}^{+\cdot}$ sau $C_nH_{2n+1}^{+}$. Primii iau naştere prin eliminarea unei molecule de hidracid (de preferinţă eliminare 1,3 şi 1,4) iar cei din urmă prin scindarea simplă S_2 a legăturii C—*X*. În cazul fluor- şi clor-derivaţilor predomină eliminarea de hidracid (datorită stabilităţii pronunţate a HF şi HCl) iar în cazul brom- şi iod-derivaţilor predomină scindarea halogenului.

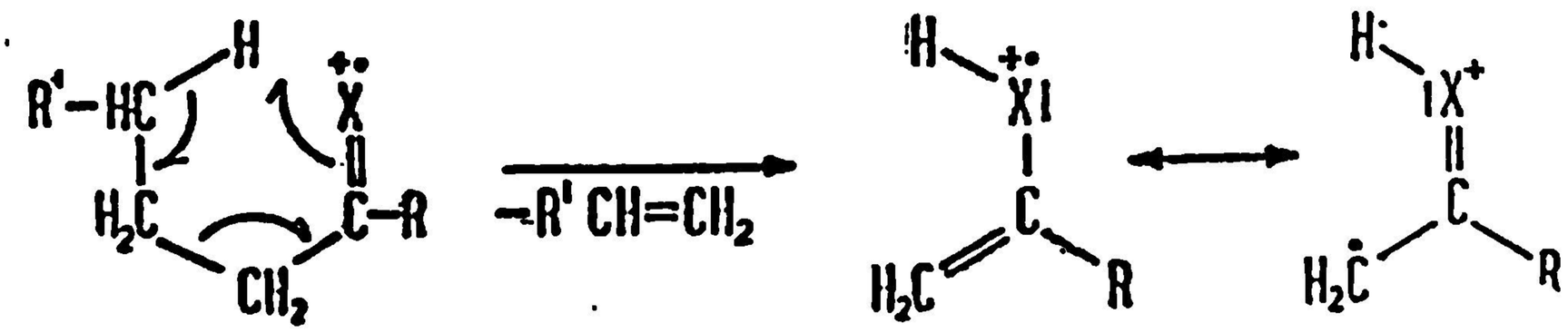
3.3. COMPUŞI CE CONŢIN UN SUBSTITUENT DE ORDINUL II

Compuşii ce conţin în moleculă „un substituent de ordinul II" adică o dublă sau triplă legătură polarizată suferă sub impactul electronic două tipuri de fragmentări mai importante şi anume, o scindare α faţă de dubla legătură C = *X* (tip S_6) cu formarea ionilor *a*



a

şi o transpoziţie McLafferty (tip T_2) (dacă lungimea lanţului o permite) cu formarea ionilor de tip *b*



b

După cum este de aşteptat atît abundenţa ionilor *a* cît şi a ionilor *b* este diferită în funcţie de natura lui *X* şi *R*, aşa cum se va vedea în cazul celor cîteva clase de substanţe ce urmează a fi prezentate.

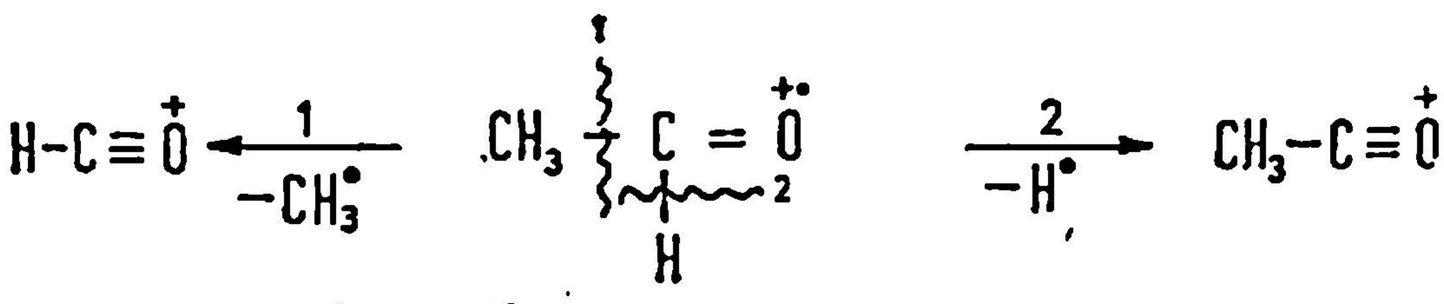
Scanned with OKEN Scanner

3.3.1. Aldehide

i) *Scindarea* α (S_α). Formaldehida (*1*) suferă o scindare α a unui atom de hidrogen formînd ionul *c*, *m/e* 29 căruia îi corespunde picul de bază în spectru

1 . *c*, *m/e* 29

În cazul acetaldehidei (*2*) sînt posibile două scindări α adică ruperea unei legături C—C cu formarea ionului formil (*c*) şi a radicalului metil (procesul 1)



c, *m/e* 29 (100%) *2* *d*, *m/e* 43 (42%)

sau ruperea unei legături C—H cu formarea ionului acetil (*d*) şi a unui atom de hidrogen (procesul 2).

Încercînd să deducem abundenţa ionilor *c* sau *d*, judecînd numai după stabilitatea lor, ar trebui ca ionul *d* să fie mai abundent ca urmare a caracterului respingător de electroni mai mare al grupei metil. Observînd însă că el se formează prin ruperea unei legături C—H (energia de legătură 98.5 kcal/mol) iar ionul *c* prin ruperea unei legături C—C (energia de legătură 81 kcal/mol) situaţia se inversează. Din însumarea acestor efecte, în cazul particular al acetaldehidei, a cîştigat ionul *c*.

Studiind formarea ionilor *c* şi a celor de tip *d*, (care sînt de fapt ionii *M*—1) în cazul omologilor superiori, se poate trage concluzia că intensitatea lor scade pe măsura creşterii lanţului alifatic. Acest fapt este ilustrat de spectrele de masă ale aldehidei propionice (*3*) şi aldehidei butirice (*4*) (fig. 3—21).

Spectrele de masă ale aldehidelor marcate cu ^{18}O au arătat că începînd cu termenii C_5, picurile *m/e* 29 se datoresc ionilor $C_2H_5^+$ şi nu ionilor *c*.

ii) *Transpoziţia McLafferty*. După cum se observă din fig. 3—21, picul de bază în spectrul de masă al aldehidei butirice (*4*) este situat la *m/e* 44. Acest pic este prezent în spectrele tuturor aldehidelor liniare superioare (vezi şi fig. 3—22). Ionul *e* corespunzător acestui pic ($R_1 = H$) se formează

Scanned with OKEN Scanner

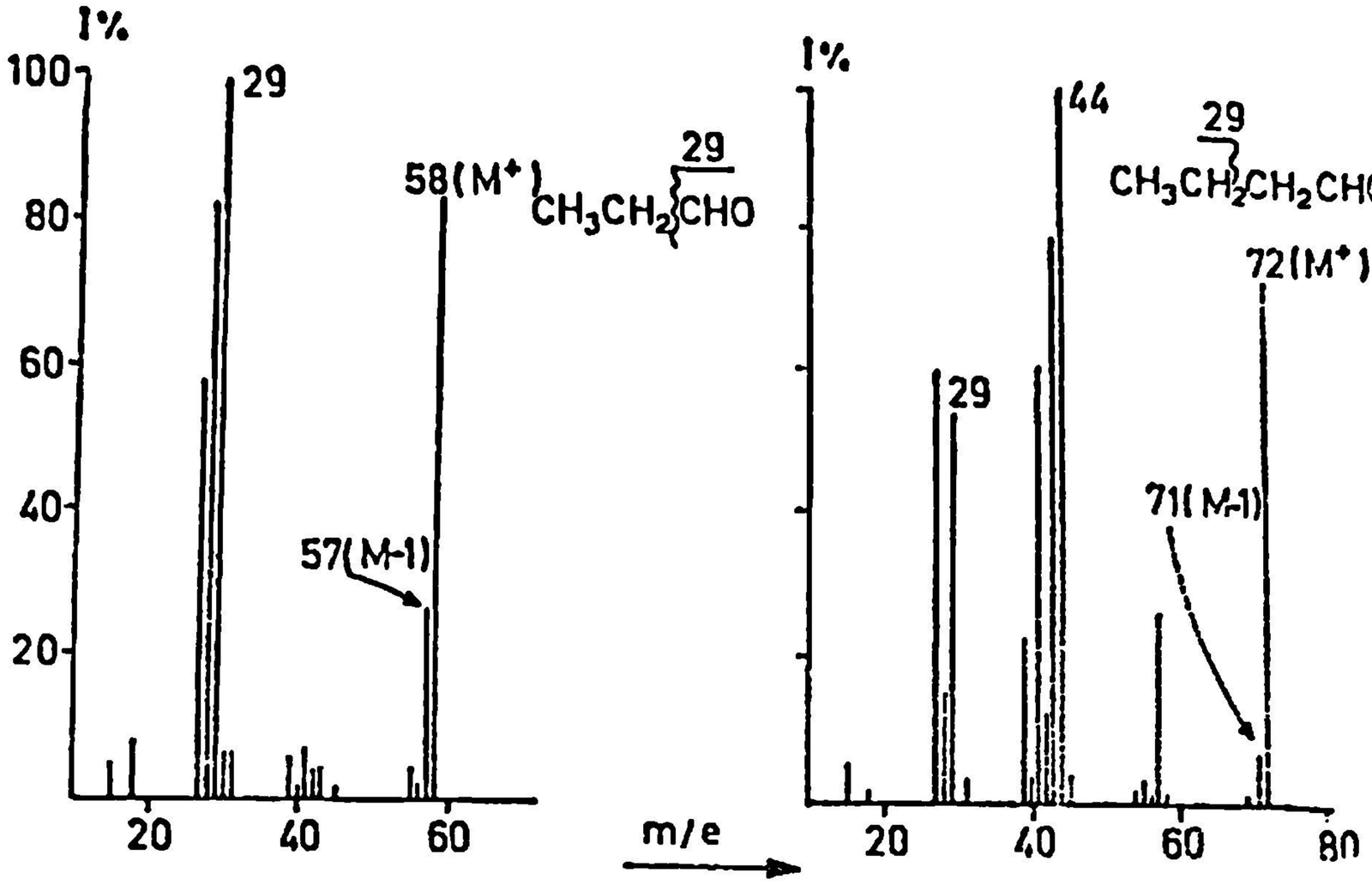
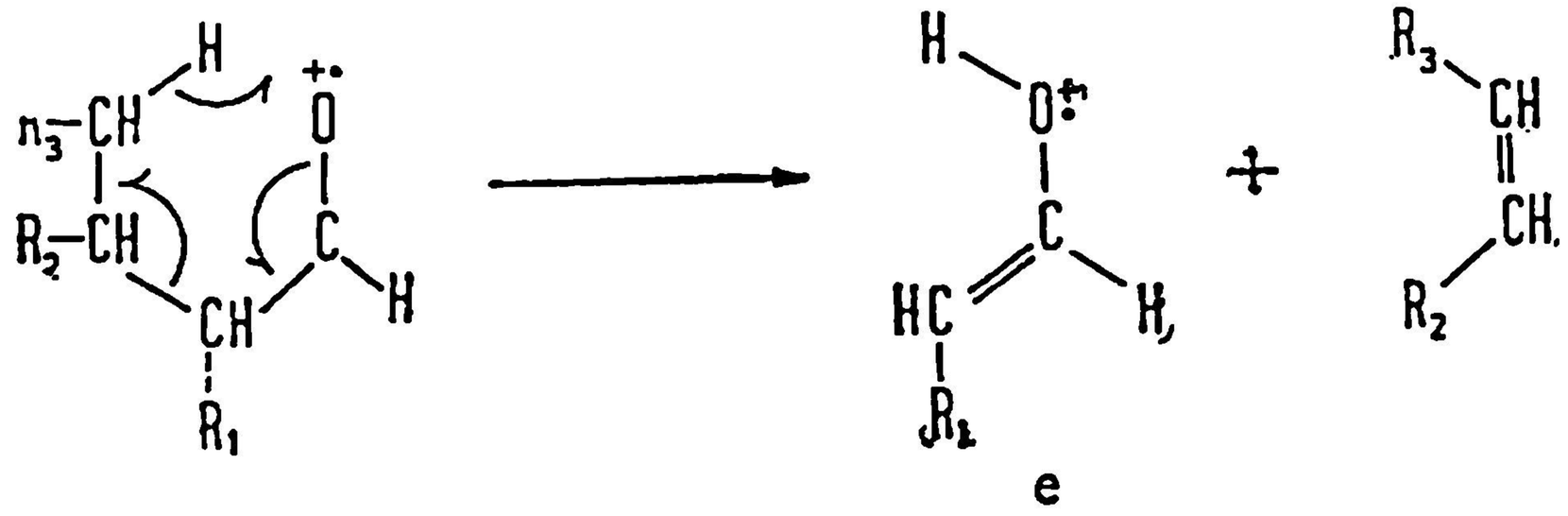


Fig. 3—21. Spectrele de masă ale aldehidei propionice (*3*) şi butirice (*4*).

printr-o transpoziţie McLafferty. Dacă R_1 este metil, etil etc., poziţia picu-



lui în spectru de deplasează corespunzător la *m/e* 58, 72, 86 etc.

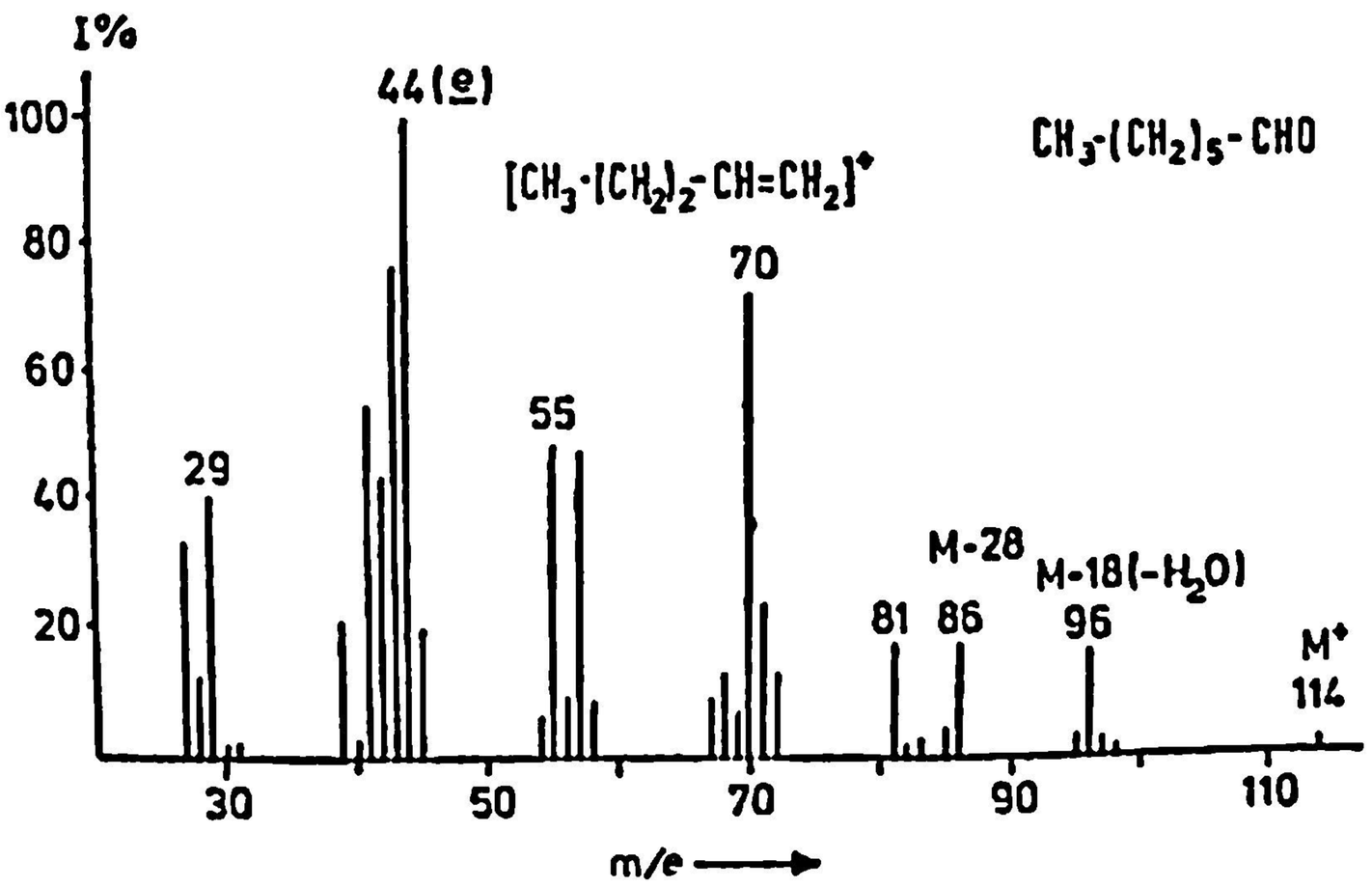


Fig. 3—22. Spectrul de masă al heptanalului.

Scanned with OKEN Scanner

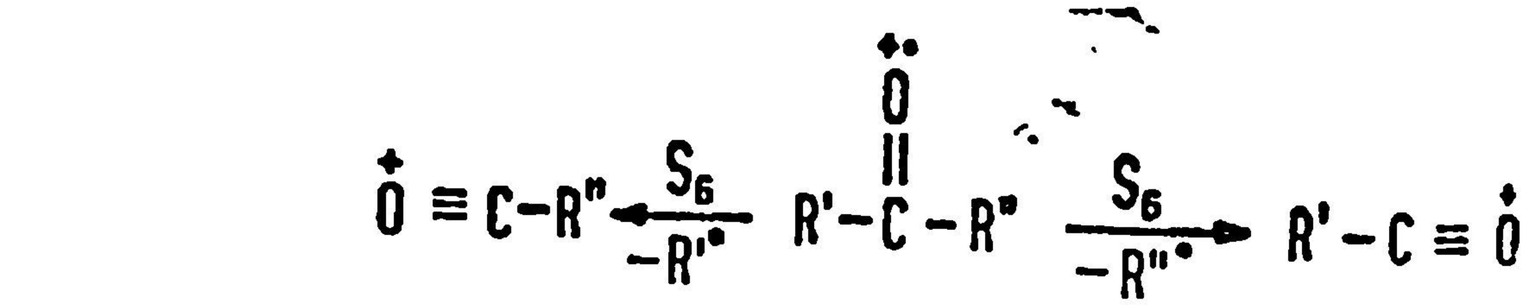
Ionii de olefine, ca de ex. ionul $M-44$ (*m/e* 70) din fig. 3—22 se formează tot printr-o transpoziţie McLafferty cu păstrarea sarcinii pozitive la restul hidrocarbonat.

iii) Termenii superiori prezintă ioni de formula $C_nH_{2n+1}^+$ atît de abundenţi, încît dacă se face abstracţie de ionii formaţi prin transpoziţie McLafferty, spectrele acestora se aseamănă în partea de jos cu cele ale hidrocarburilor.

iv) În regiunea maselor mari spectrele de masă ale aldehidelor prezintă adesea picuri situate la $M-18$ şi $M-28$. Ionii corespunzători se formează prin eliminare de apă şi respectiv de etilenă din ionii moleculari.

3.3.2. Cetone

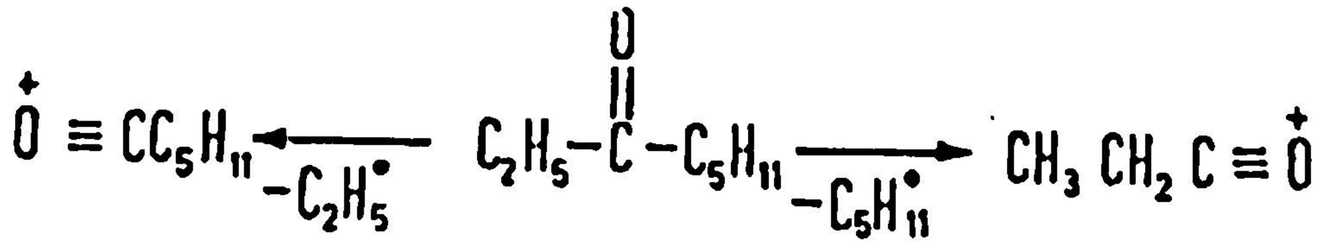
i) *Scindare* α (S_6). Acest mod de fragmentare este mai important decît în cazul aldehidelor, probabil datorită stabilităţii mai mari a ionului $R-C\equiv\overset{+}{O}$ faţă de $H-C\equiv\overset{+}{O}$. Aşa de exemplu, s-a arătat că



metil-cetonele (CH_3COR; $R = CH_3$, C_2H_5, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, $n-C_9H_{19}$ şi cîteva cazuri unde R e ramificat) prezintă ca pic de bază *m/e* 43 ($CH_3-C\equiv\overset{+}{O}$). De asemenea picurile *m/e* 57 ($CH_3CH_2C\equiv\overset{+}{O}$), 71 ($CH_3CH_2CH_2C\equiv\overset{+}{O}$) şi 85 ($n-C_4H_9C\equiv\overset{+}{O}$) au o intensitate de peste 40% în cetonele respective.

De menţionat că ionii obţinuţi prin scindarea α a cetonelor sînt izobari cu ionii de hidrocarburi, deci poziţia în spectru a picurilor respective nu ne sugerează prezenţa cetonei. De regulă însă, intensitatea acestor picuri este mult mărită faţă de cea scontată pentru un ion de hidrocarbură.

Pentru ilustrare e dat spectrul octan-3-onei (*5*) (fig. 3—23) unde se vede că picurile *f*, *m/e* 57 şi în special *g*, *m/e* 99 ies în evidenţă prin intensităţile lor.



g, m/e 99 — *5* — *f*, m/e 57

Scanned with OKEN Scanner

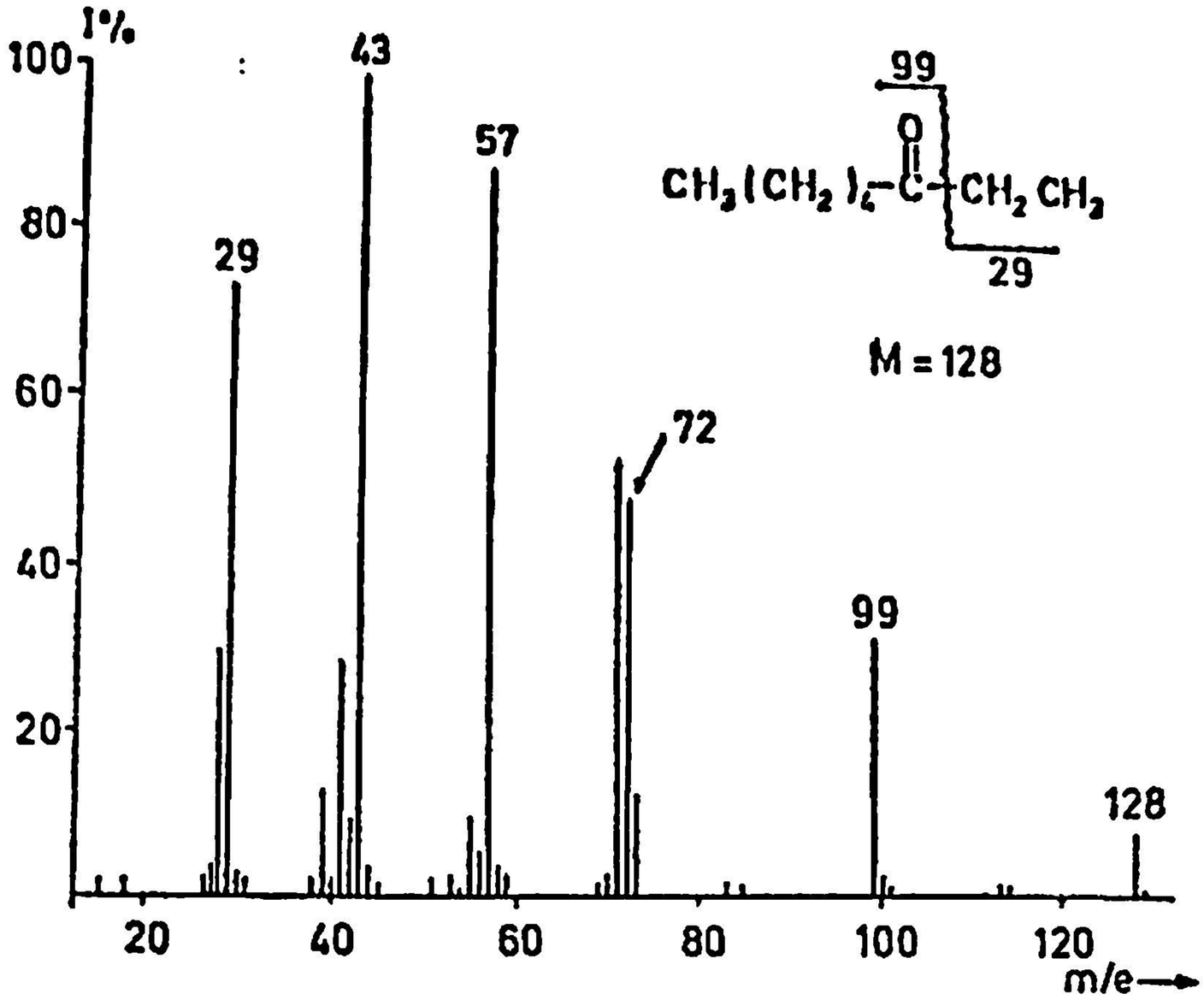
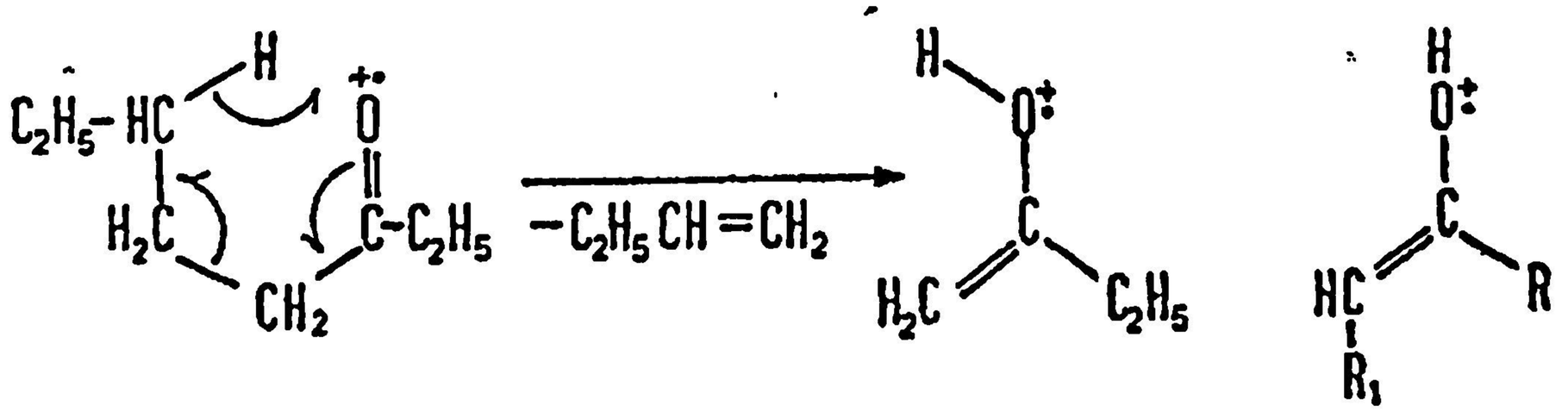


Fig. 3—23. Spectrul de masă al octan-3-onei.

Un alt aspect ce se cuvine notat e scindarea de preferință a restului mai mare în cazul cetonelor asimetrice (compară intensitatea picurilor *m/e* 57 și 99).

ii) *Transpoziție McLafferty*. În spectrul prezentat în fig. 3—23 apare deosebit de intens picul *m/e* 72. El corespunde ionului *h* format printr-o transpoziție McLafferty.

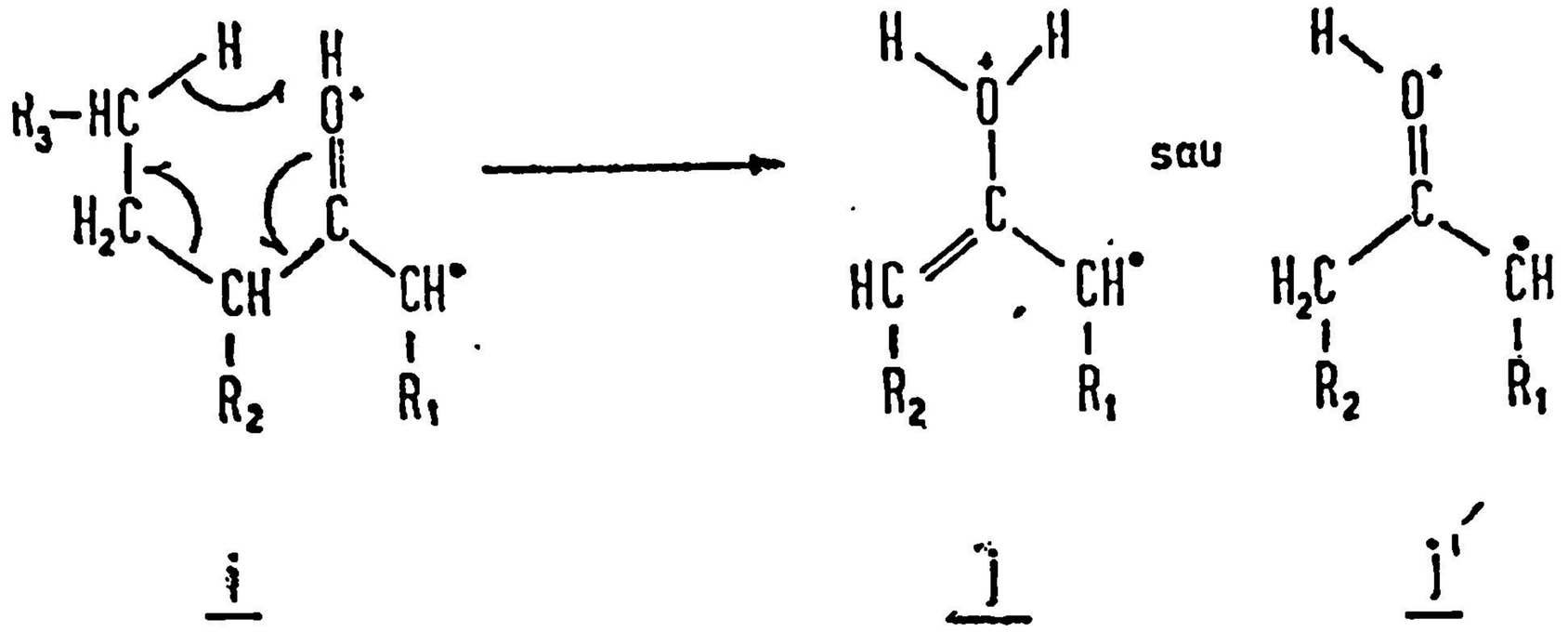


g h. m/e i

Scriind acești ioni sub forma generală *i*, este de reținut că pentru $R_1 =$ $=H$, masele acestor ioni sînt 58 ($R = CH_3$), 72 ($R = C_2H_5$), 86 ($R = C_3H_7$) etc. Acești ioni au o importanță analitică, ajutînd la elucidarea structurii cetonelor (vezi exemplul 3 din § 4.3.4).

Scanned with OKEN Scanner

iii) *Dubla transpoziţie McLafferty*. Dacă R din ionul *i*, are un atom de hidrogen în poziţia γ, forma enolică a acestui ion poate suferi o nouă transpoziţie McLafferty, ducînd la formarea ionilor *j* sau *j'*



Pentru $R_1 = R_2 = H$ ionii *j*, *j'* au masa 58. În funcţie de natura lui R_1 şi R_2 această masă se deplasează, fapt ce permite să se facă aprecieri asupra structurii cetonei. De menţionat că ionul *m/e* 58 se formează atît prin simplă transpoziţie McLafferty în cazul metil-cetonelor (*i*, $R = CH_3$, $R_1 = H$) cît şi prin dublă transpoziţie a cetonelor superioare.

Pentru ilustrarea modului de fragmentare al cetonelor superioare se dă exemplul dibutil-cetonei (*6*). Aşa cum rezultă din fig. 3—24, pe lîngă

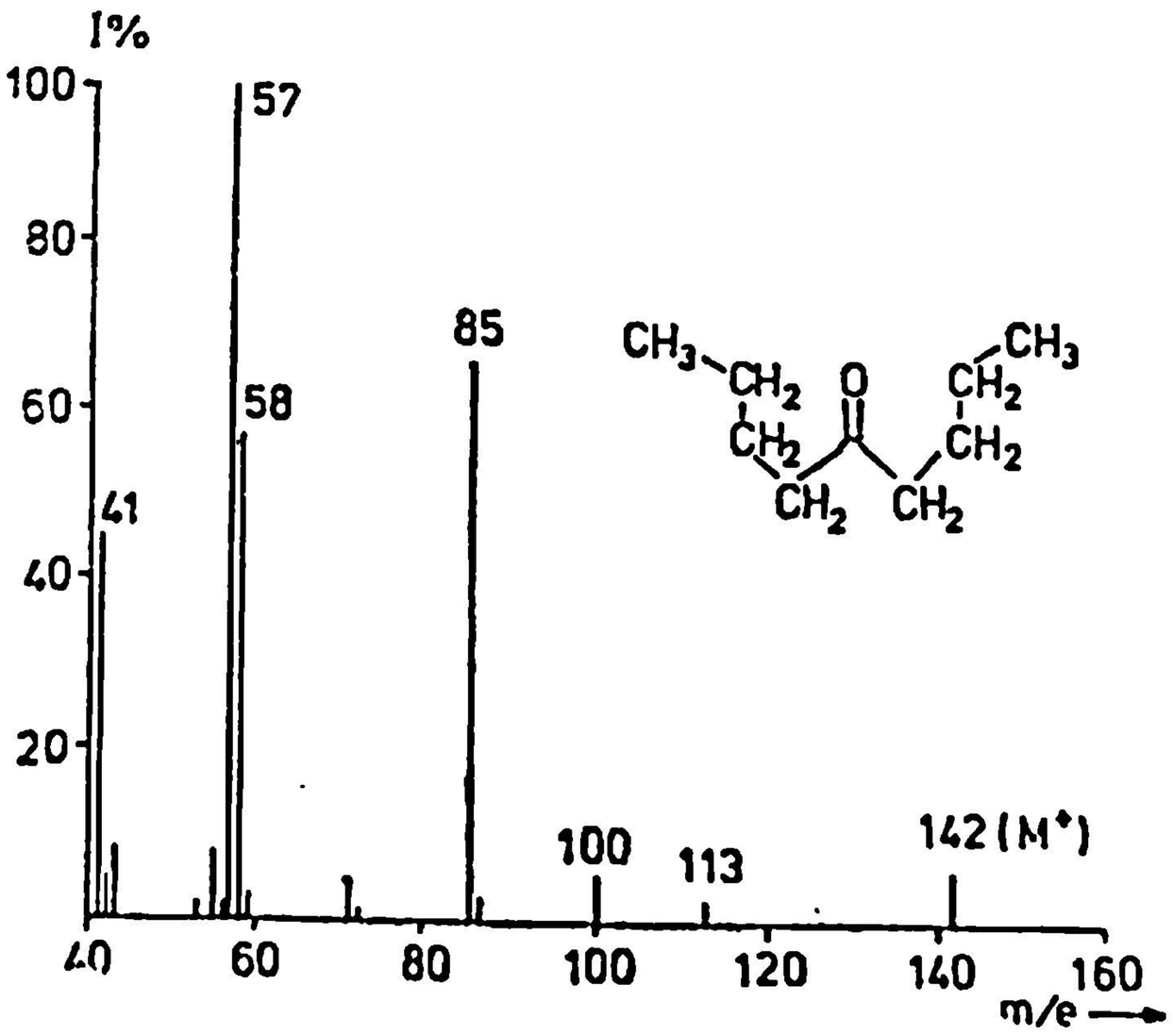
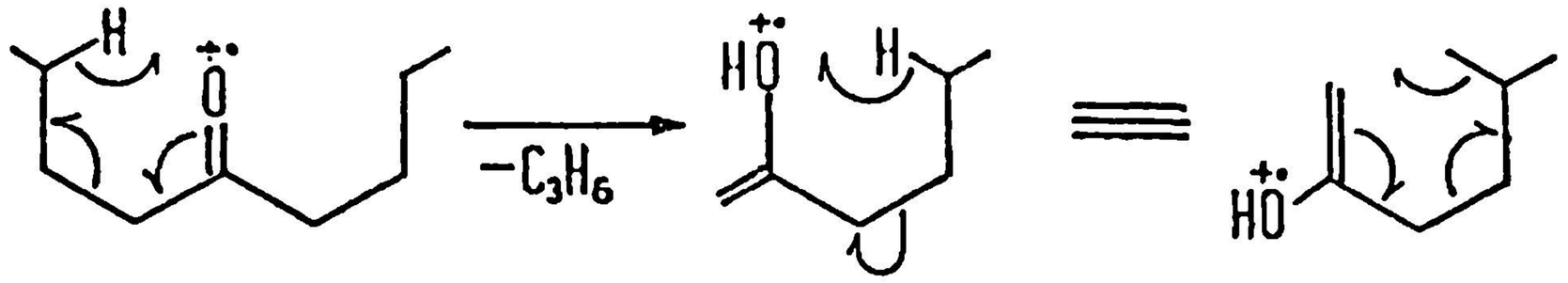


Fig. 3—24. Spectrul de masă al dibutil-cetonei.

picul *m/e* 85 corespunzător ionului *k* format prin scindare α ies în evidenţă picurile *m/e* 100, 58 şi 57. Formarea ionilor *l,m,n* corespunzători, decurge astfel:



6 — *l*, m/e 100 — *l'*, m/e 100

$-C_4H_9^{\bullet}$ — $-C_3H_6$ — $-C_3H_6$

$C_2H_3-C\equiv\overset{+}{O}$

k, m/e 85

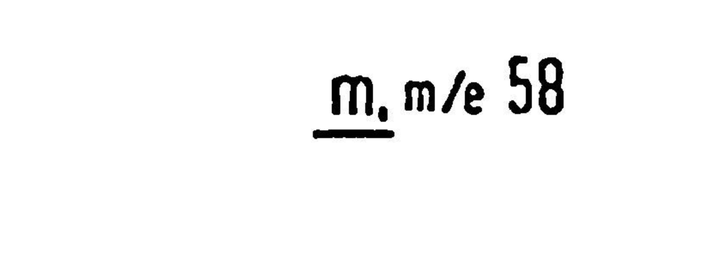
$-CO$

C_4H_9

n, m/e 57 — *m*, m/e 58 — *m'*, m/e 58

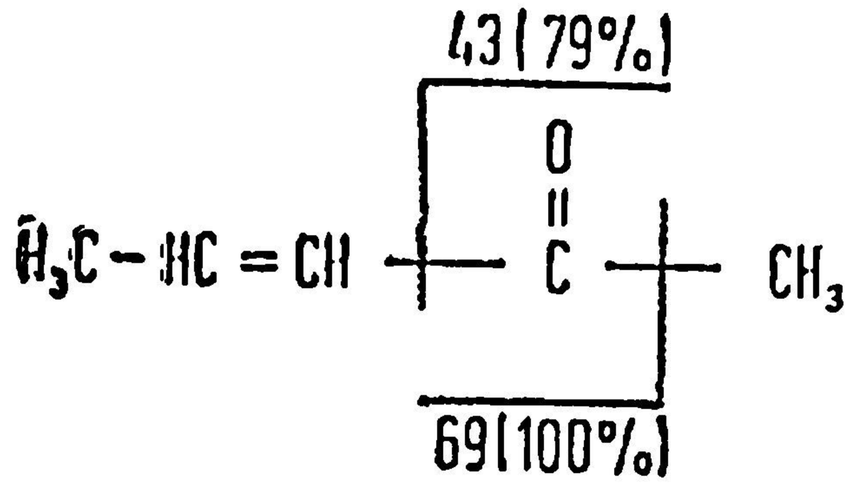
Desigur că ionii de hidrocarbură de tipul lui *n*, pot să apară nu numai prin scindarea S_7 ci şi direct prin ruperea unei legături C—C în ionul molecular.

iv) Cetonele α, β -nesaturate (7) se caracterizează fie printr-o scindare α a unei legături C—C normale (1)



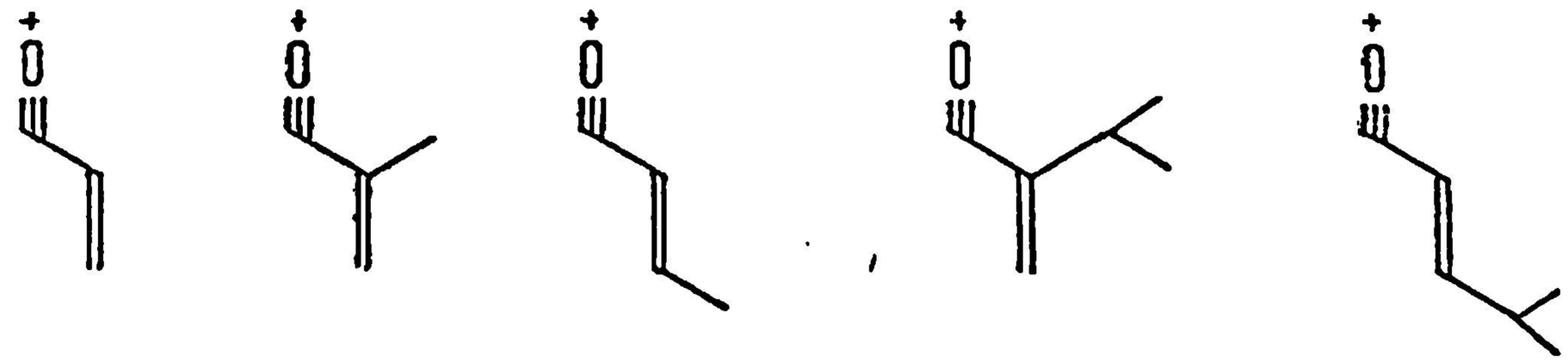
7

fie printr-o scindare α a legăturii vinilice (2). De regulă, procesul 1 este favorizat chiar dacă radicalul ce se elimină este mai mic, aşa cum rezultă din spectrul de masă al 3-penten-2-onei (*8*)

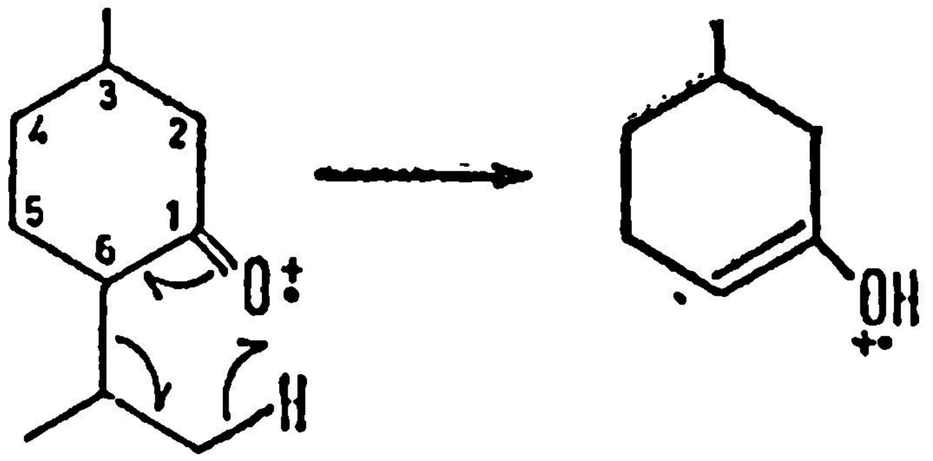


8

v) Cetonele aliciclice suferă o fragmentare tip C_3. În § 2.3.5.3. este redată fragmentarea ciclohexanonei ca fiind tipică pentru aceste cetone. Ionul caracteristic *o*, *m/e* 55 ce se formează în acest caz, are aplicaţii analitice şi anume permite determinarea poziţiei şi naturii unui rest alchil grefat pe scheletul ciclohexanonic. Aşa de exemplu, picurile *m/e* 69 şi *m/e* 97 din spectrul de masă al mentonei (*9*) (fig. 3—25) indică prezenţa unei grupe metil, respectiv a uneia propil în poziţiile 2 sau 3 (5 sau 6) faţă de grupa carbonil (poziţia 4 e exclusă) prin faptul că ele sînt deplasate cu 14 um (CH_2) respectiv 42 um (C_3H_6) faţă de picul *m/e* 55 existent în spectrul ciclohexanonei însăşi.



o, m/e 55 p, m/e 69 p' q, m/e 97 q'



9 r, m/e 112

Scanned with OKEN Scanner

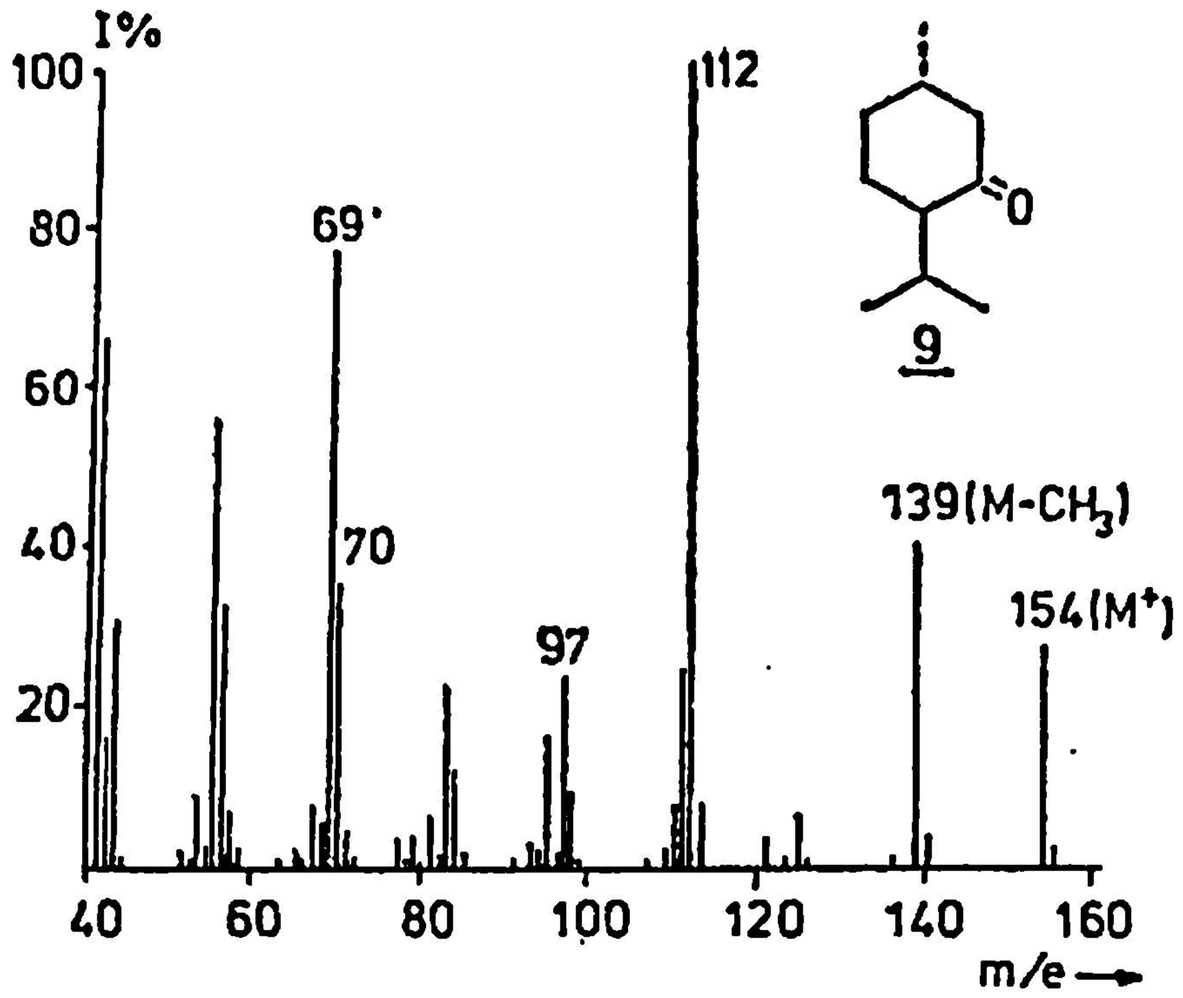
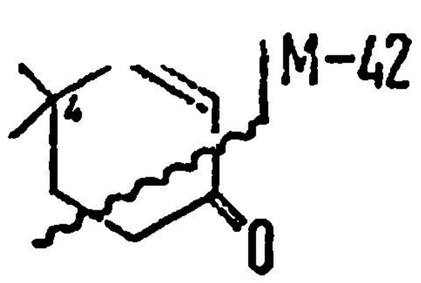


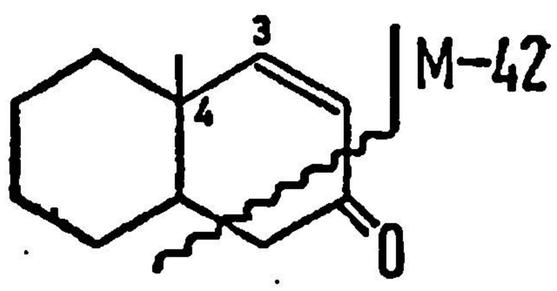
Fig. 3—25. Spectrul de masă al mentonei.

Formarea ionului corespunzător picului de bază *m/e* 112 se explică printr-o transpoziție McLafferty (*9* → *r*) fapt ce pledează pentru structura *q* în cazul ionului *m/e* 97.

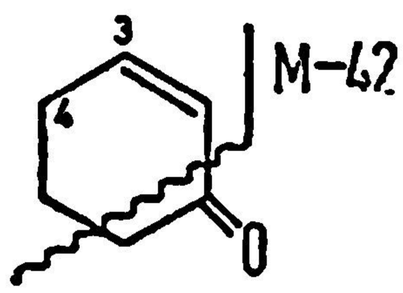
vi) Fragmentarea cetonelor ciclice α, β-nesaturate se caracterizează prin existența unui pic intens la *M*—42 format prin eliminarea unei cetene ($H_2C = C = O$). Este interesant de menționat că eliminarea cetenei decurge în mod pregnant doar cînd în poziția 4 a ciclului se găsește un substituent alchil sau aril, așa cum o ilustrează intensitatea Σ a ionilor *M*—42 în următoarele exemple:



Σ 20%



Σ 10%



Σ 0,3%

O transpoziție de schelet cu migrarea metilului din poziția 4 în 3, observată la aceste cetone, a fost menționată în § 2.3.7.1.

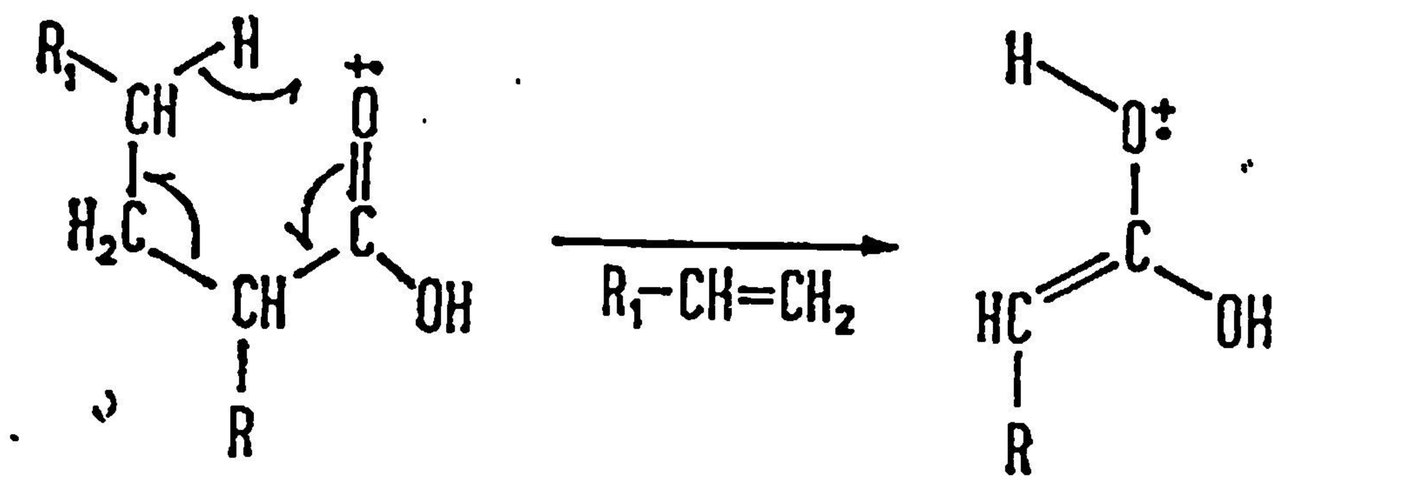
3.3.3. Acizi. Cloruri de acizi. Anhidride

i) Spre deosebire de alte serii omoloage, picul molecular al acizilor crește cu creșterea greutății moleculare cu excepția acidului valerianic care prezintă un minimum. Această comportare anormală își găsește explicația probabilă în aceea că principalele moduri de fragmentare ale acizilor con-

Scanned with OKEN Scanner

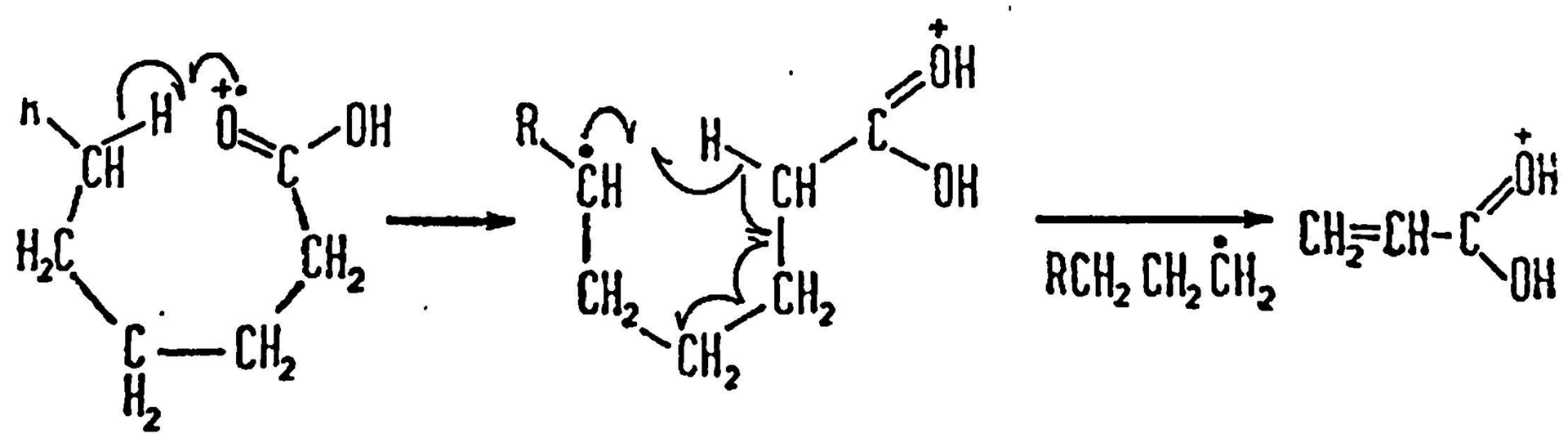
stau în transpoziţii (vezi mai jos) care la omologii inferiori nu sînt posibile, iar în cazul termenilor superiori este dificil de realizat o aranjare sterică favorabilă, astfel încît în ambele cazuri ionul molecular este abundent. Acidul valerianic ocupînd o poziţie mediană se pare că prezintă structura optimă pentru aceste transpoziţii, fapt ce duce la scăderea intensităţii ionului molecular.

ii) *Transpoziţie McLafferty.* Acizii ce posedă un atom de hidrogen în poziţia γ prezintă un ion caracteristic *s* situat la *m/e* 59 + *R* (*R* este masa catenei de la atomul de carbon din α)format prin transpoziţie McLafferty.



s, m/e 60 (R=H)
m/e 74 (R=CH_3)

iii) *Dublă transpoziţie a hidrogenului.* Acizii cu catena liniară formată din mai mult de 5 atomi de carbon (*10*) prezintă, pe lîngă picul *m/e* 60 un pic situat la *m/e* 73 (*u*), format printr-o transpoziţie dublă a hidrogenului (*10* → *t* → *u*)

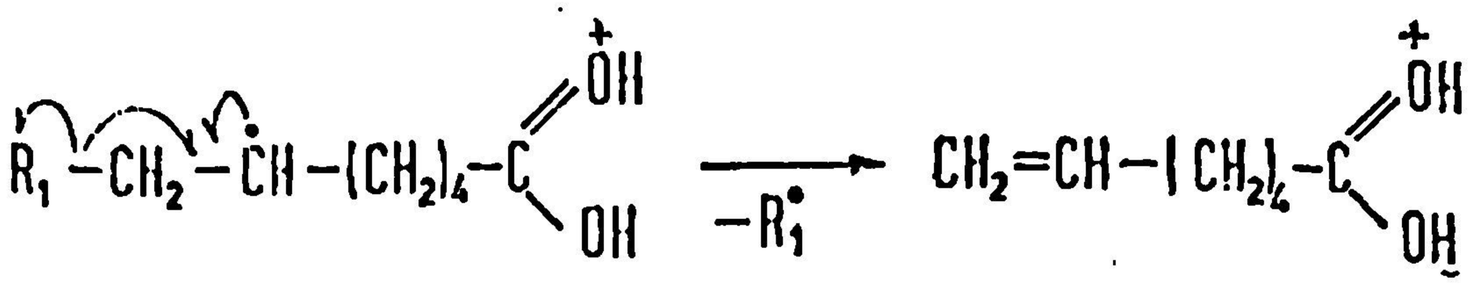


10 t u, m/e 73

iv) S-a observat că spectrele de masă ale tuturor acizilor alifatici superiori prezintă picuri mai intense la *m/e* 73 + *n*.56 ($4CH_2 = 56$ um).

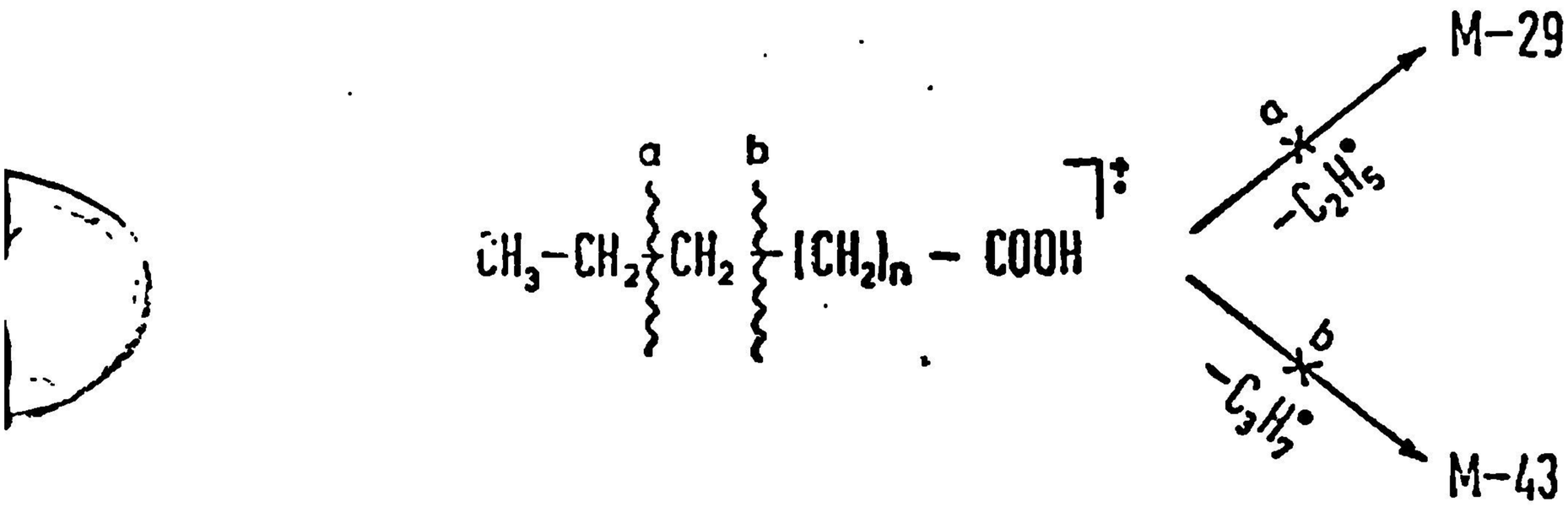
Scanned with OKEN Scanner

Formarea lor se explică ca având loc din ionii t ($R = R_1—CH_2$) prin scindarea restului R_1 ($t \rightarrow v$).

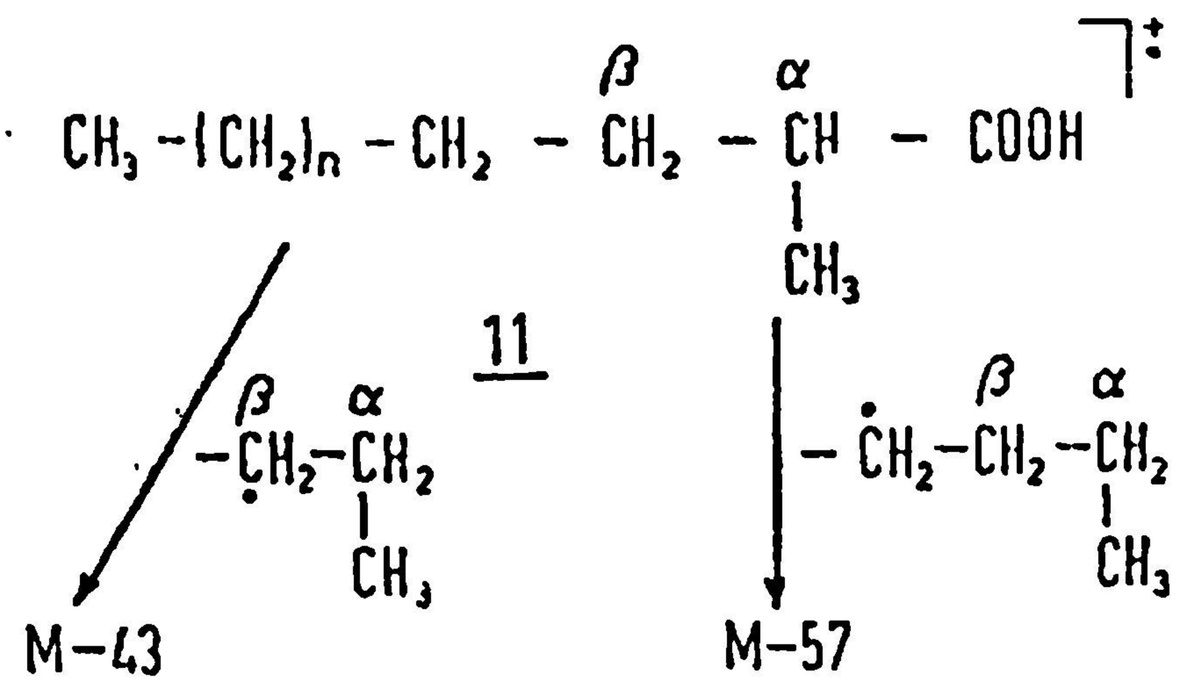


t V, m/e 129,

v) *Picuri M—29 și M—43.* Ionii corespunzători acestor picuri nu se formează prin fragmentare simplă a restului etil respectiv propil din coada lanțului alifatic cum s-ar crede la prima vedere.



Marcînd poziția α cu un metil (*11*) s-a constatat că în locul picurilor $M—29$ și $M—43$ apar $M—43$ respectiv $M—57$. Aceasta înseamnă că în această scindare se elimină atomul de carbon din poziția α, deci din interiorul lanțului. Același rezultat s-a obținut și în cazul acizilor ce au marcat carbonul β cu un metil, pe cînd marcarea analoagă a poziției γ duce la formarea picurilor $M—29$ și $M—57$. Aceste date confirmă pozițiile α și β ale atomilor de



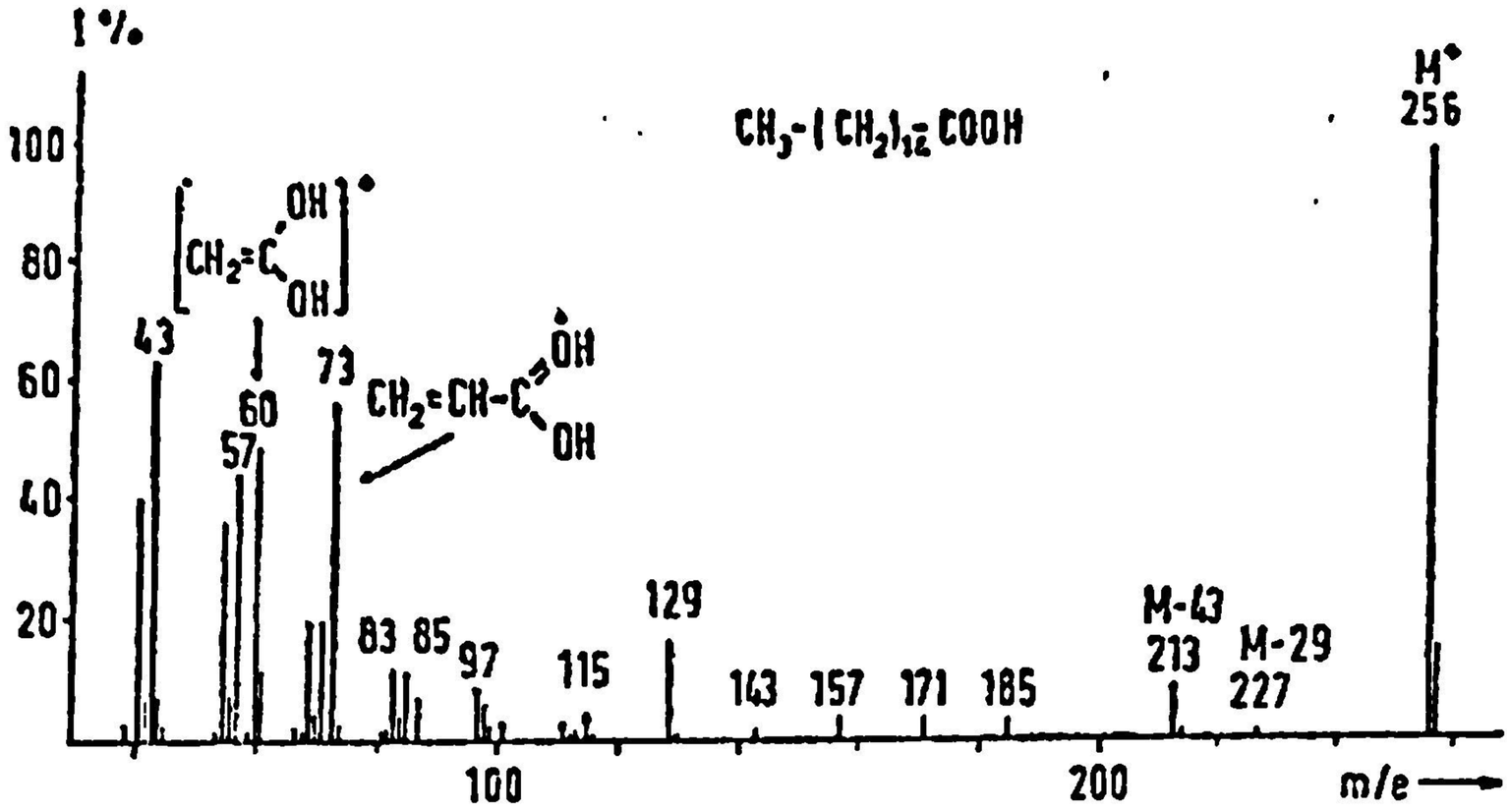


Fig. 3—26. Spectrul de masă al acidului palmitic.

carbon scindaţi. Spectrele produşilor deuteraţi arată că atomul de hidrogen necesar formării radicalilor scindaţi provine în cea mai mare parte din poziţia ε.

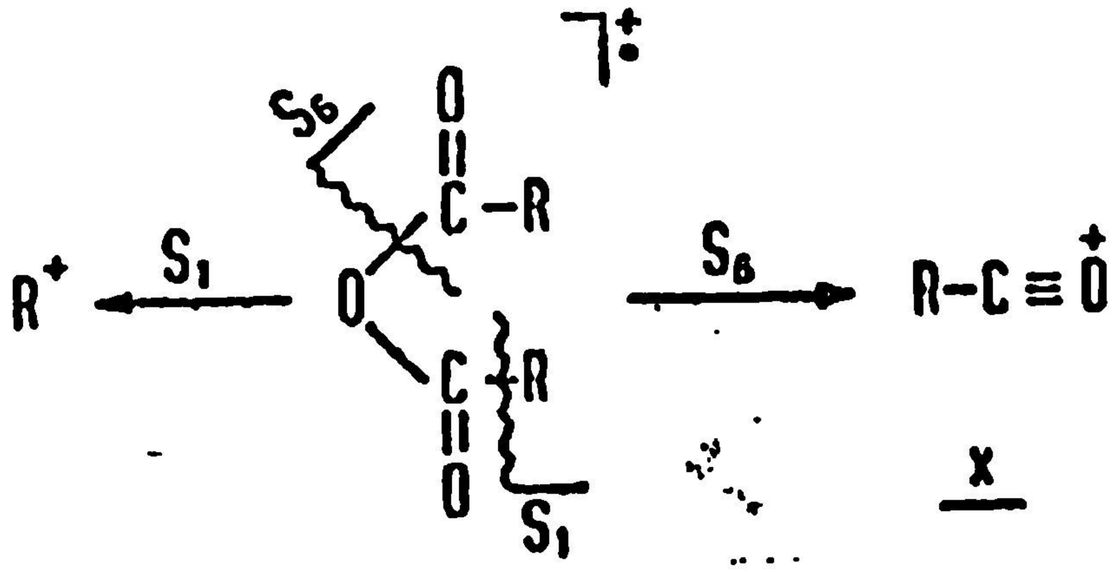
Figura 3—26 ilustrează principalii ioni discutaţi mai sus, în cazul particular al acidului palmitic.

vi) În funcţie de structura restului *R* pot să apară fragmente $M-CO_2$, $M-H_2O$ sau $M-COOH$.

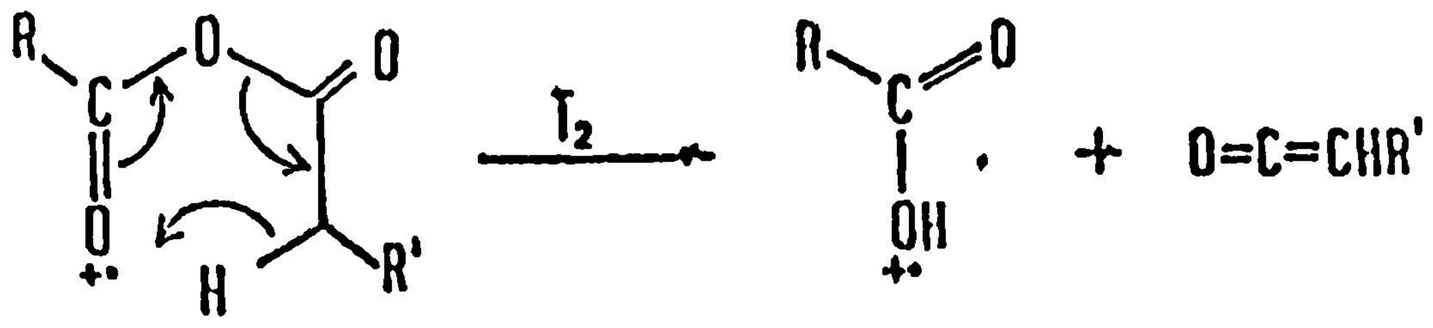
Datorită labilităţii legăturii C—Halogen, *clorurile de acizi* scindează iniţial halogenul cu formarea ionului aciliu în care sarcina pozitivă e bine stabilizată.

$$R-CO-Cl^{+\cdot} \xrightarrow[-Cl^{\cdot}]{} R-C\equiv\overset{+}{O}$$

Anhidridele suferă trei tipuri de fragmentare: scindare S_6 cu formarea de regulă a picului de bază (ionul *x*), o scindare S_1 cu scindarea ionului R^+ şi în fine o transpoziţie McLafferty (T_2) cu formarea ionilor acidului (*y*),



Scanned with OKEN Scanner



V

care se fragmentează în continuare aşa cum s-a discutat la acizi. Această posibilitate multiplă de fragmentare, face ca abundenţa ionului molecular să fie foarte scăzută, de cele mai multe ori nulă. Restul ionilor din spectru (R^+,x, y) sînt prezenţi şi în cazul acidului corespunzător, ceea ce face aproape imposibilă deosebirea spectrelor acestor două clase de substanţe în unele cazuri.

Anhidridele ciclice prezintă ioni moleculari mai intenşi, alături de fragmentele $M-CO_2$, $M-CO$.

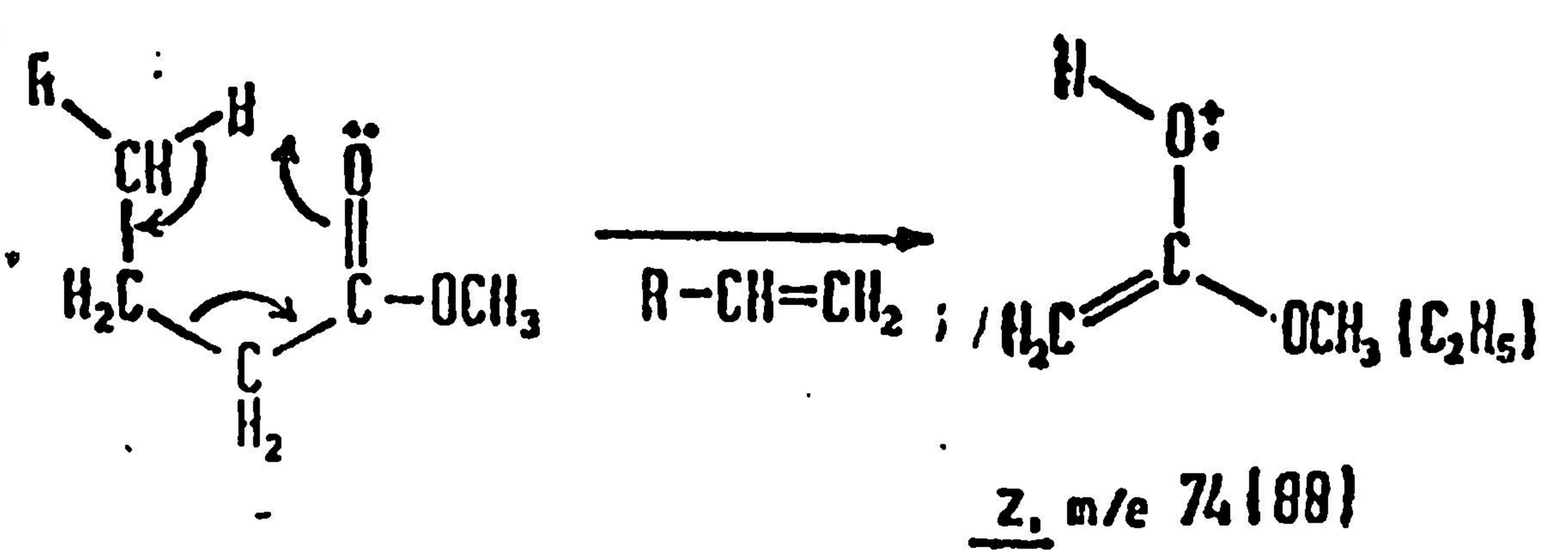
3.3.4. Esteri. Tioesteri. Lactone

i) Spectrele de masă ale esterilor sînt asemănătoare cu ale acizilor însă adesea apar transpoziţii mai complicate.

ii) Picurile moleculare depind foarte mult de structura esterilor. Astfel esterii acizilor graşi cu alcoolii inferiori prezintă picuri moleculare intense (fig. 3—27), iar esterii acizilor inferiori cu alcoolii superiori au picuri moleculare abia observabile sau inexistente (fig. 3—28).

iii) Transpoziţia McLafferty decurge întru totul analog cu cea observată în cazul acizilor, formîndu-se ionii z cu masele 74, 88, 102 etc. după natura alcoolului (vezi fig. 3—27).

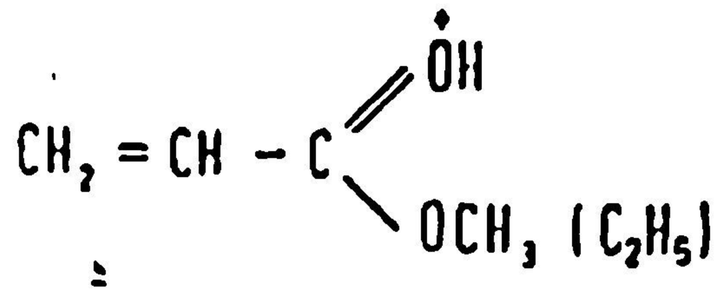
iv) Ca şi în cazul acizilor, ionii z sînt acompaniaţi în spectru de ioni cu 13 um mai grei, a, proveniţi printr-o transpoziţie dublă a hidrogenului în sensul $10 \rightarrow t \rightarrow u$ (vezi fig. 3—27)



Z, m/e 74(88)

Scanned with OKEN Scanner

v) Esterii alcoolilor superiori prezintă tendința de scindare preferențiată a componentei alcoolice sub formă de ioni de olefină *b*, într-o frag-



O, *m/e* 87 (101)

mentare de tip T_2 (vezi de exemplu *m/e* 308, fig. 3—28).

Alături de ionii *b* sînt prezenți alți ioni de olefină cu o grupă C_2H_4

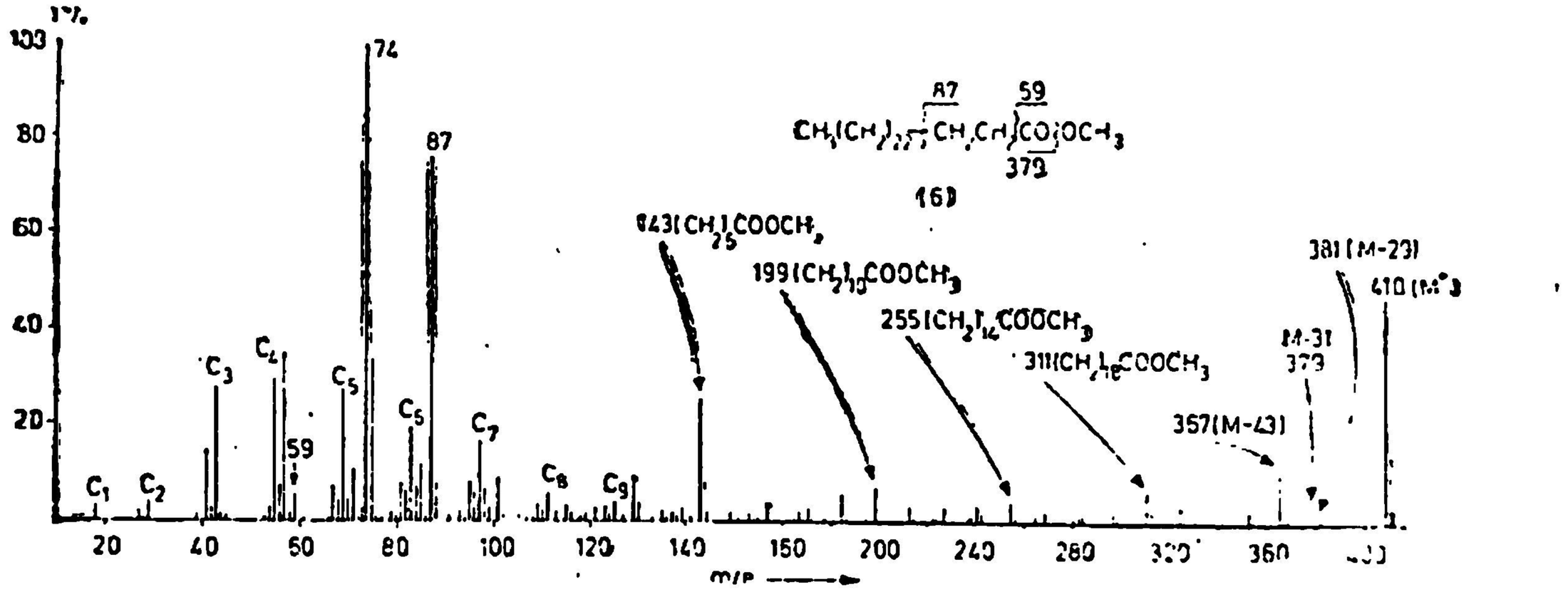


Fig. 3—27. Spectrul de masă al *n*-hexacosanoatului de metil.

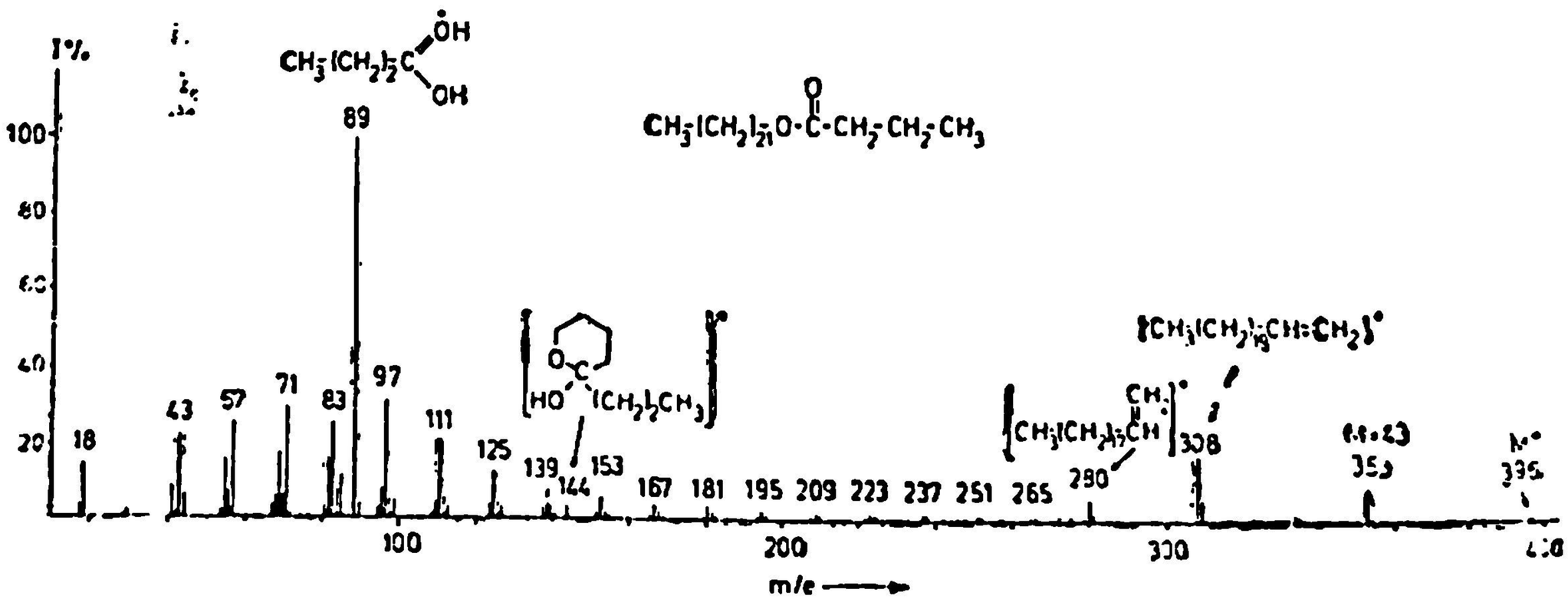
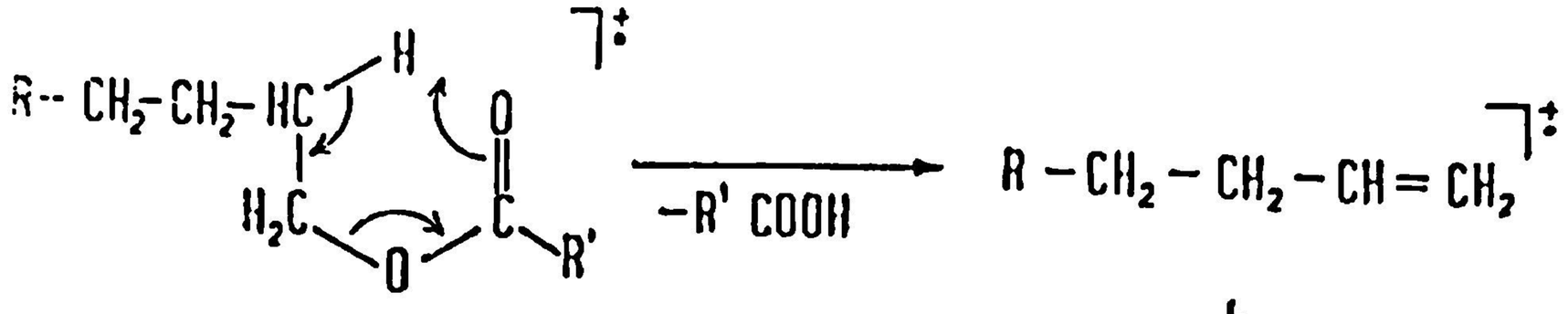


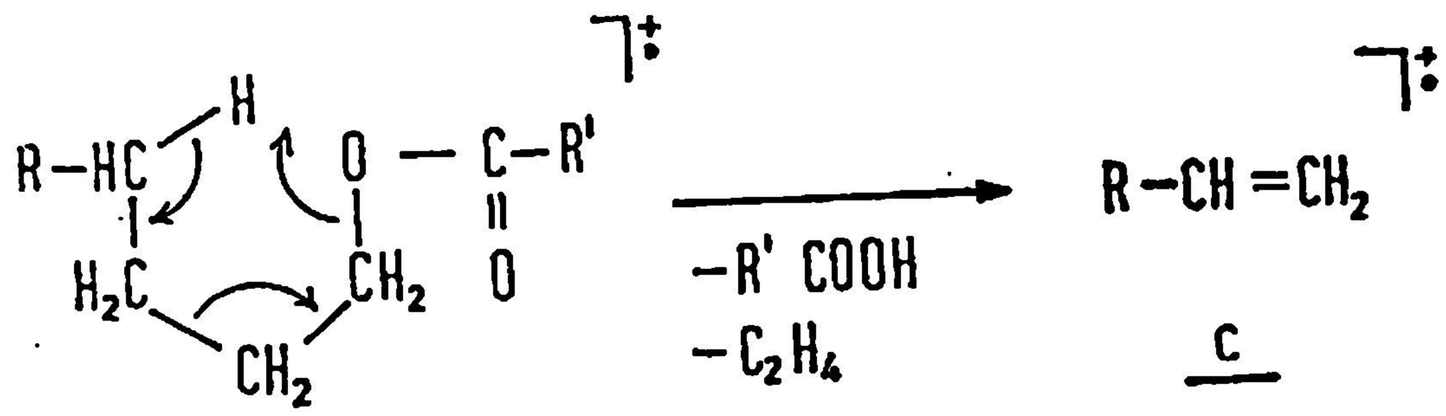
Fig. 3—28. Spectrul de masă al butiratului de *n*-docosil.

Scanned with OKEN Scanner



b

în minus (*c*) formaţi printr-o fragmentare T_2 cu participarea oxigenului eteric (vezi *m/e* 280, fig. 3—28).

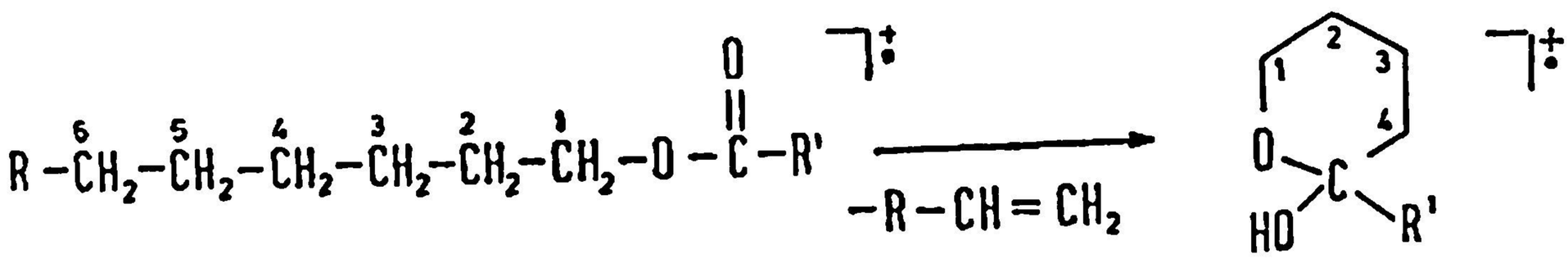


c

Fragmentele *b* şi *c* au importanţă în stabilirea structurii esterilor, ele indicînd *natura componentei alcoolice* a esterului.

vi) Esterii proveniţi din alcooli ce conţin atomi de hidrogen în poziţiile β şi γ prezintă fragmente intense $R'—COOH_2^+$, formate printr-o transpoziţie dublă a hidrogenului de tip DT_1 (vezi şi § 2.3.6.1). În fig. 3—28 aceşti ioni (*m/e* 89) generează picul de bază al spectrului. Intensitatea lor pronunţată dă posibilitatea stabilirii *componentei acide* a esterului.

vii) O altă posibilitate de determinare a restului R' acid e dată de prezenţa unui pic corespunzător ionului *d*, care se formează prin deplasarea unui atom de hidrogen de la grupa CH_2 situată în poziţia 6 a componentei alcoolice spre oxigenul carbonilic urmată de eliminare de olefină.

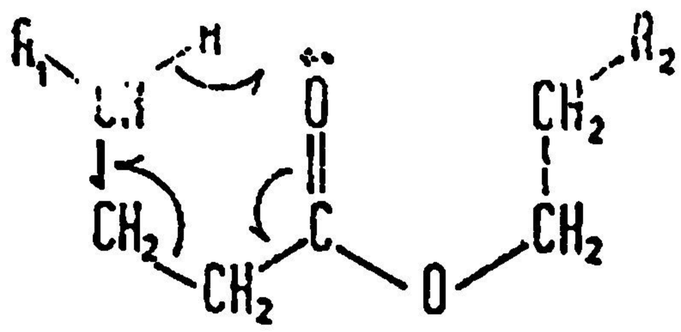


d

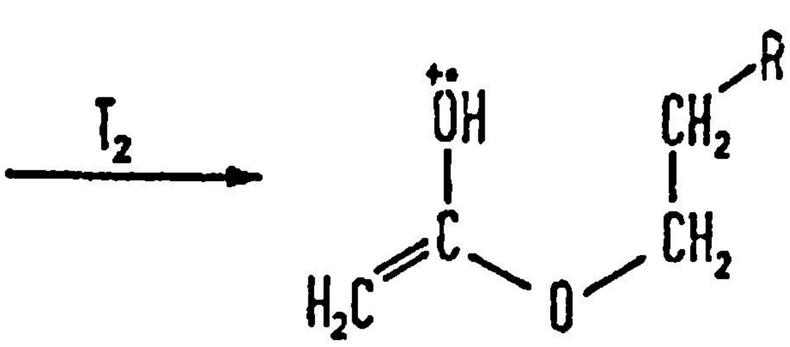
Intensitatea acestui pic este în general redusă, însă poziţia sa(între doi multipleţi de hidrocarbură) îl face uşor identificabil. Aşa este de exemplu picul *m/e* 144 din fig. 3—28.

Scanned with OKEN Scanner

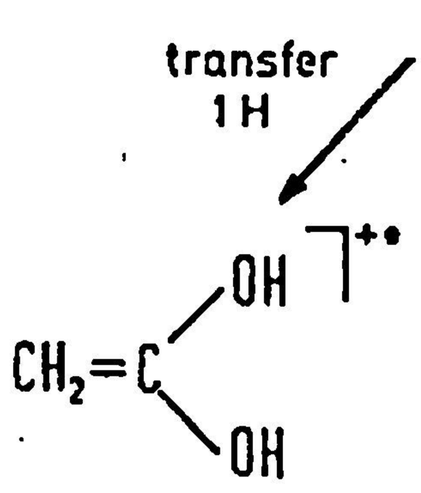
viii) Esterii formaţi din acizi a căror catenă are 4 sau mai mulţi atomi de carbon şi din alcooli cu 2 sau mai mulţi atomi de carbon (*12*) prezintă picuri la *m/e* 60 şi 61. Aceste picuri corespund unor ioni de transpoziţie cu formula brută a acidului acetic, respectiv a acidului acetic protonat. Referitor la formarea acestor ioni, spectrele produşilor deuteraţi indică un mecanism T_2 pentru etapa *12* → *e* (transfer specific din poziţia γ a acidului) şi un transfer mai puţin specific pentru fragmentările *e* → *f* şi *e* → *g* ce implică unul, respectiv doi atomi de hidrogen din catena alcoolică.



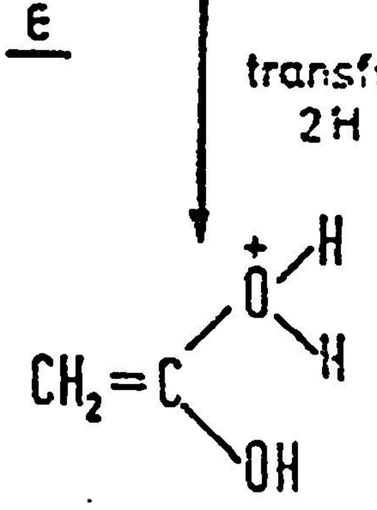
12



e

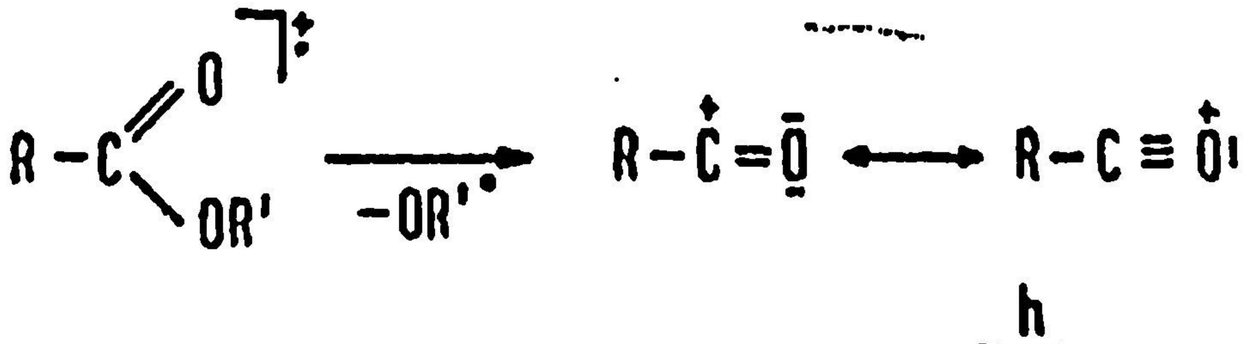


f, m/e 60



g, m/e 61

ix) Deosebit de caracteristice pentru esteri sînt fragmentele *h* formate prin scindarea grupei alcoxil.

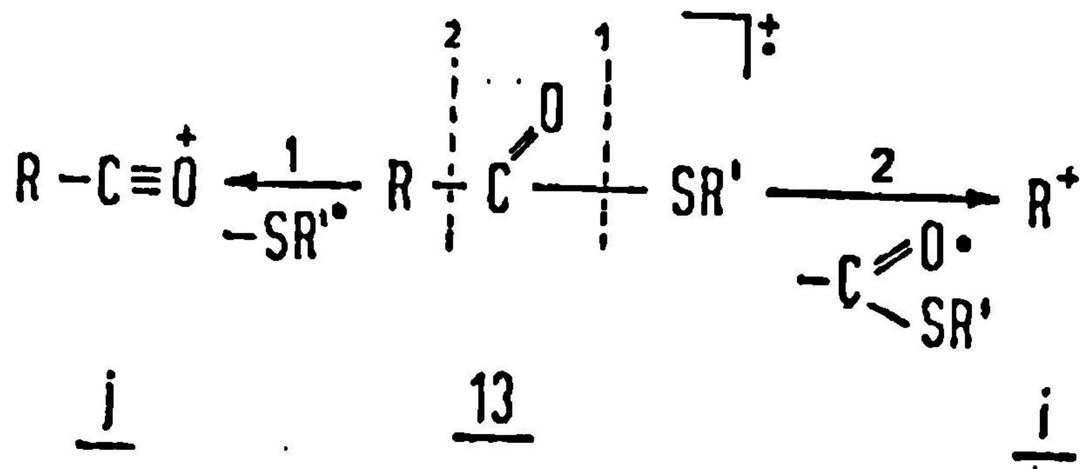


h

x) Semnificaţia picurilor *M*—29 şi *M*—43 este identică cu cea discutată în cazul acizilor.

Scanned with OKEN Scanner

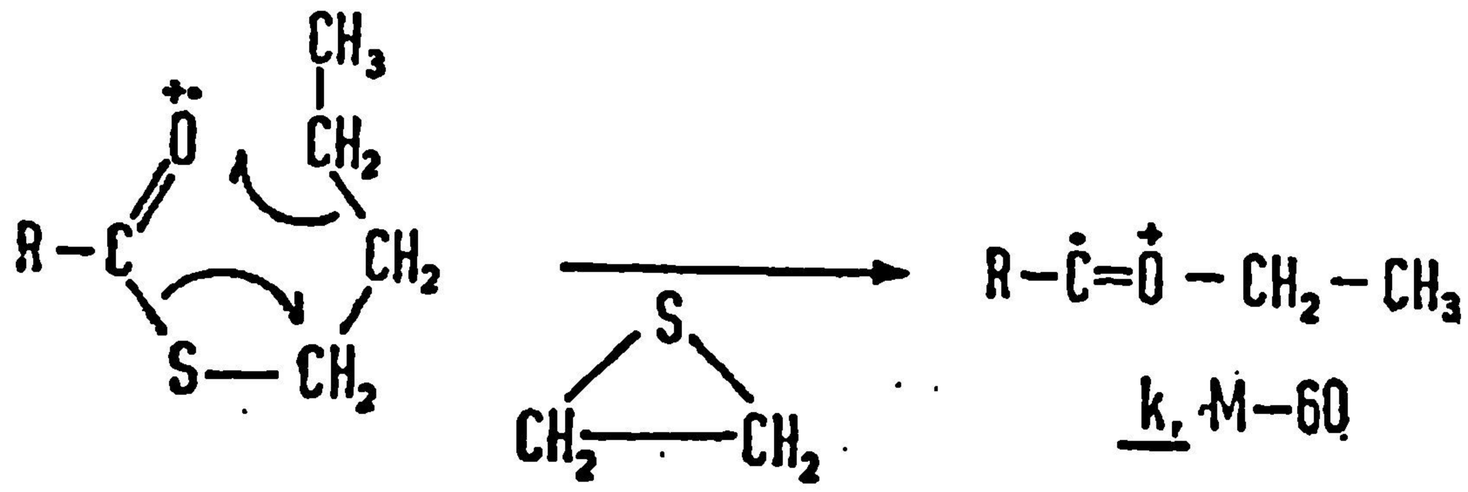
Tiocsterii 13 prezintă toate fragmentările esterilor. Trebuie însă menționat că procesele *13* → *i* (cu formarea ionului R^+) și *13* → *j* (formarea ionului aciliu $R-C\equiv\overset{+}{O}$) sînt favorizate în cazul tioesterilor.



j 13 i

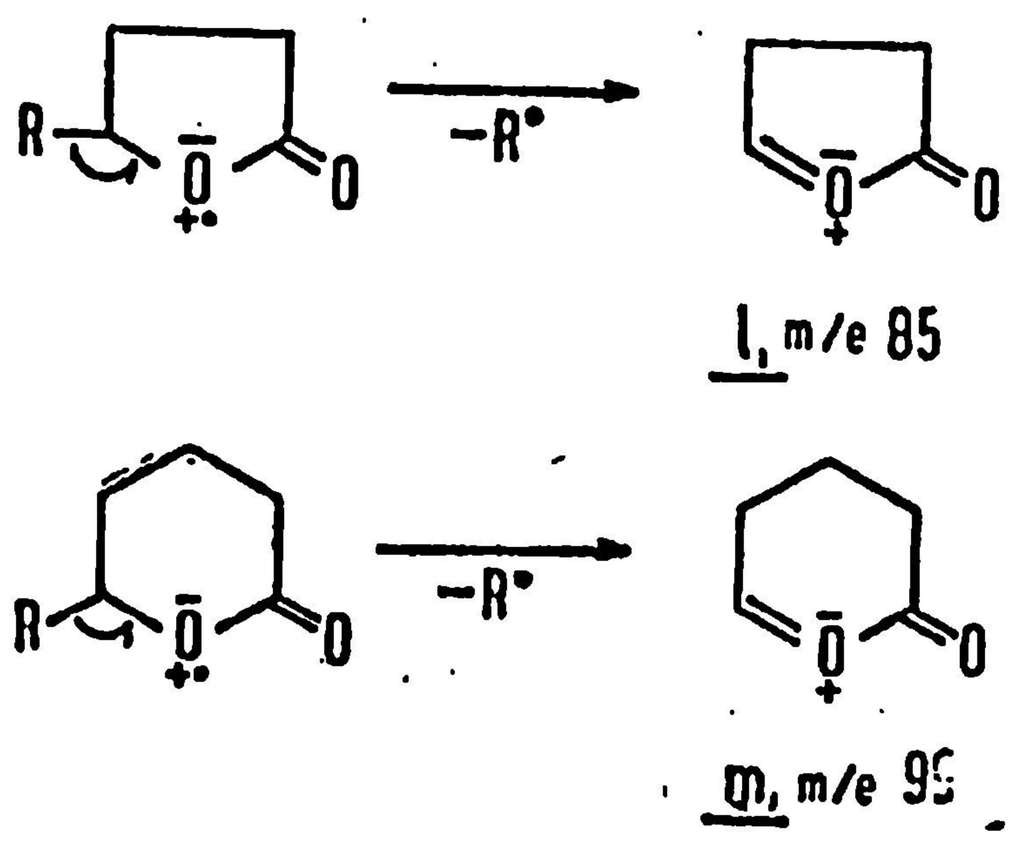
Se observă de asemenea scindarea grupei SH, ca dealtfel și în cazul altor compuși cu sulf.

O altă deosebire față de esteri constă în scindarea unui fragment neutru egal cu 60 um (SCH_2CH_2) probabil într-un proces *14* → *k*.



14 k, M–60

Pentru γ- și δ-lactone e caracteristică scindarea restului *R* cu formarea fragmentelor *l*, *m/e* 85 și respectiv *m*, *m/e* 99.



l, m/e 85

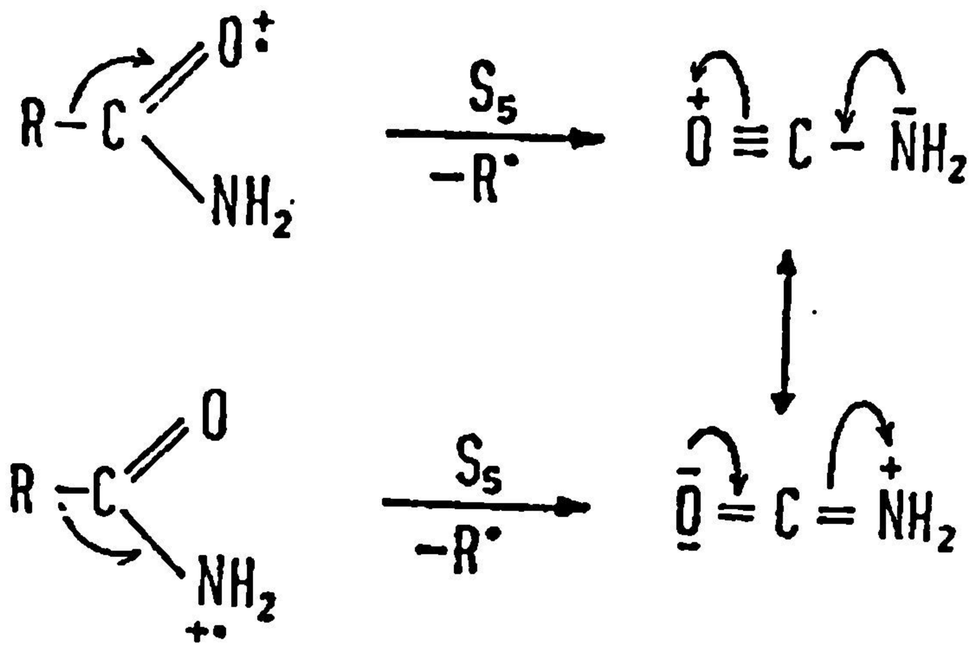
m, m/e 99

Scanned with OKEN Scanner

3.3.5. Amido. Lactamo

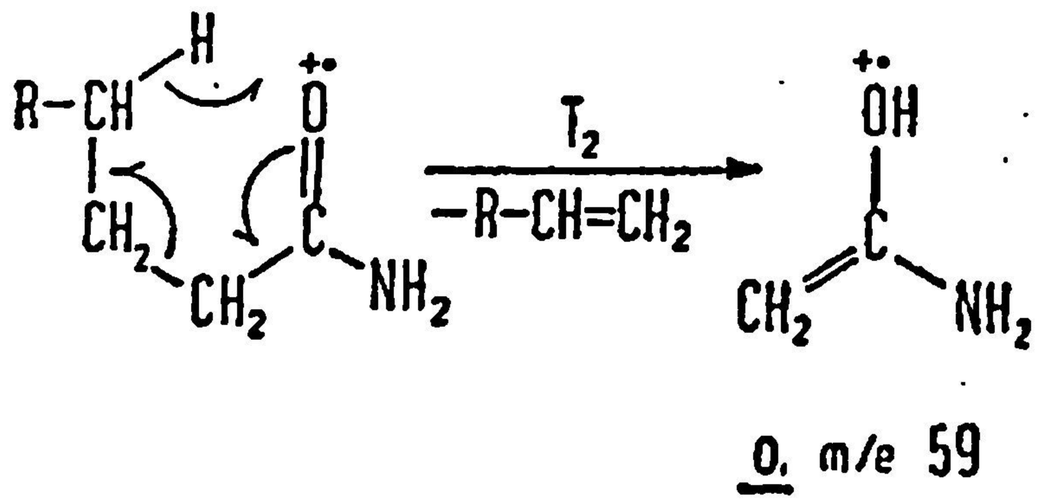
i) Fragmentarea amidelor este dirijată de procese caracteristice atît compuşilor carbonilici (§ 3.3.2) cît şi aminelor (§ 3.2.3.1).

ii) Scindarea α a *amidelor primare* duce la formarea unui ion de masă 44. Ionizarea amidelor poate fi vizualizată ca avînd loc fie prin înlăturarea unui electron neparticipant de la oxigen fie de la azot, dînd în urma scindării α ionul *n*, *m/e* 44 stabilizat prin rezonanţă.



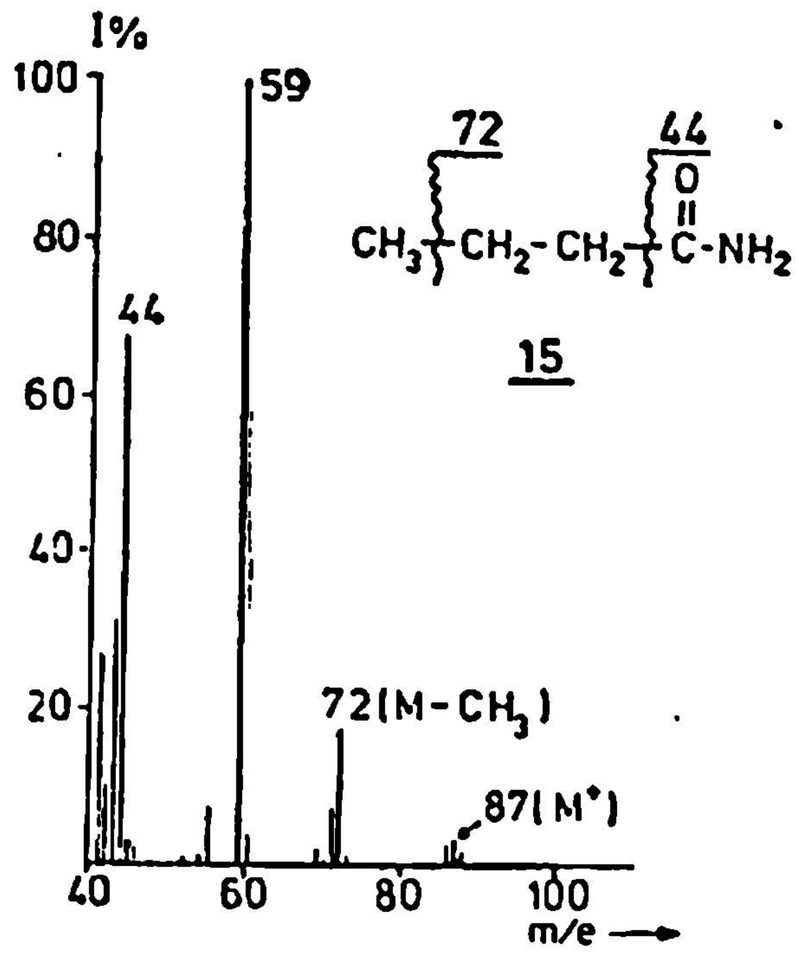
n, m/e 44

iii) Transpoziţia McLafferty generează ionul cel mai abundent (*o*, *m/e* 59) în spectrele de masă ale tuturor amidelor primare cu structură adecvată acestei fragmentări.



O, m/e 59

Aceste două fragmentări sînt ilustrate de spectrul de masă (fig. 3—29) al *n*-butiramidei (*15*).

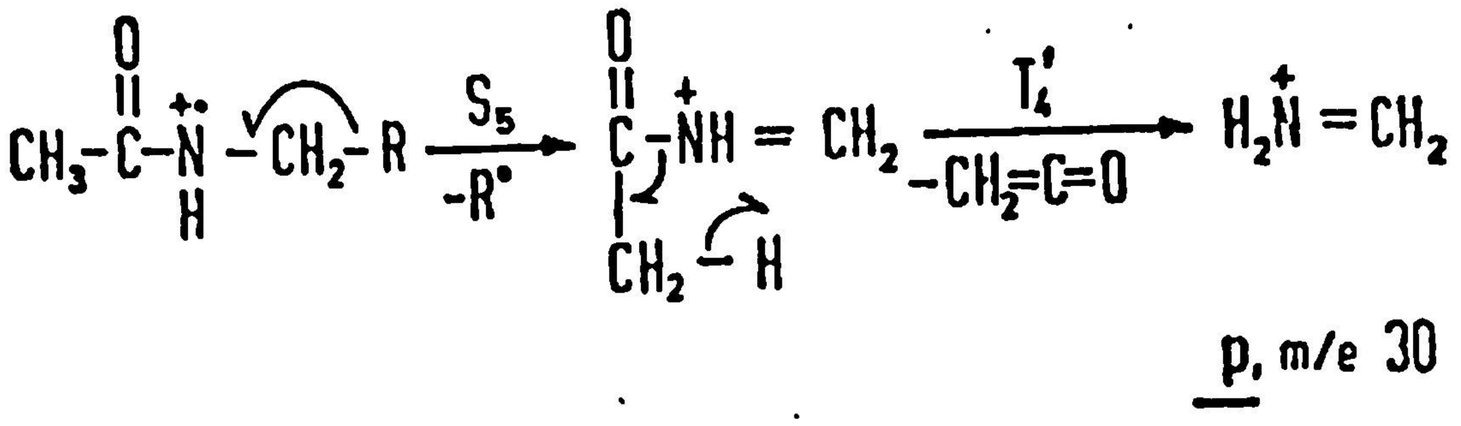


15

Fig. 3—29. Spectrul de masă al *n*-butiramidei.

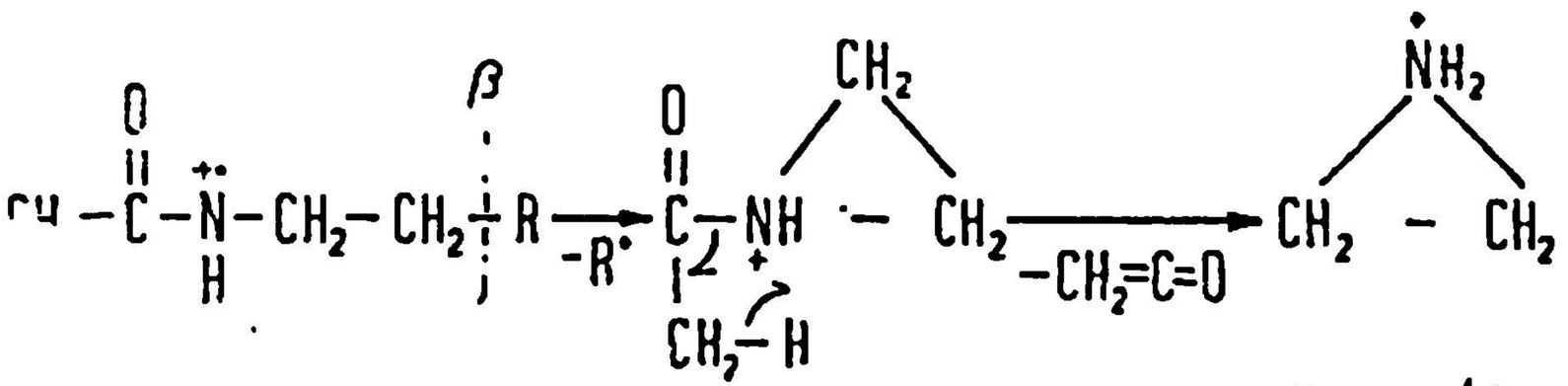
iii) *Amidele secundare* prezintă pe lîngă fragmentările S_5 şi T_2 o scindare α (S_5) însoţită de ruperea legăturii C—N cu transferul hidrogenului (T_4') ca şi în cazul aminelor secundare şi terţiare. În absenţa unui

substituent la atomul de carbon alifatic legat de azot, prin această fragmentare se formează ionii *p*, *m/e* 30 (fig. 3—30). Mecanismul formări acestor ioni (dovedit cu produși deuterați) este următorul:



p, m/e 30

iv) Scindarea dublă (β și C—N) cu transfer de hidrogen observată la aminele secundare este prezentă și la amidele secundare dînd ionii *q*, *m/e* 44 (fig. 3—30).



q, m/e 44

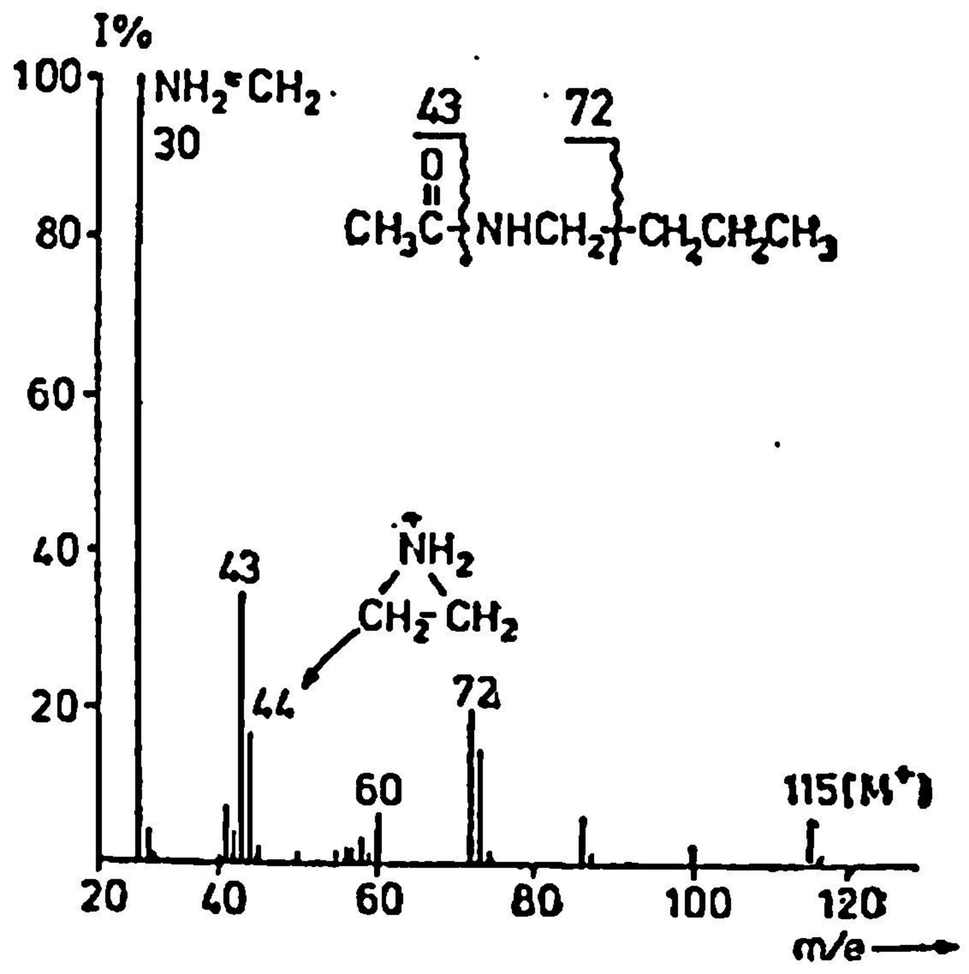
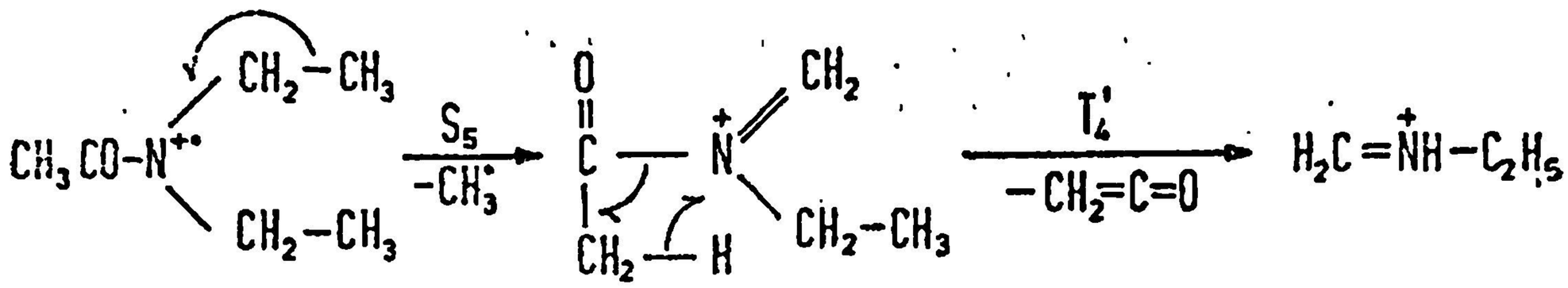


Fig. 3—30. Spectrul de masă al *n*-butilacetamidei.

Scanned with OKEN Scanner

v) Formarea ionilor aciliu cu un randament destul de mare este o altă fragmentare caracteristică amidelor secundare.

vi) În spectrele *amidelor terţiare* se întîlnesc ioni formaţi în genere prin fragmentările ce operează în cazul amidelor secundare (S_5, $S_5 + T'_4$). Aşa de exemplu, în cazul *N,N*-dietil-acetamidei (*16*), ionilor *s*, *m/e* 58 le corespunde picul de bază în spectru.



16 r, m/e 100 s, m/e 58

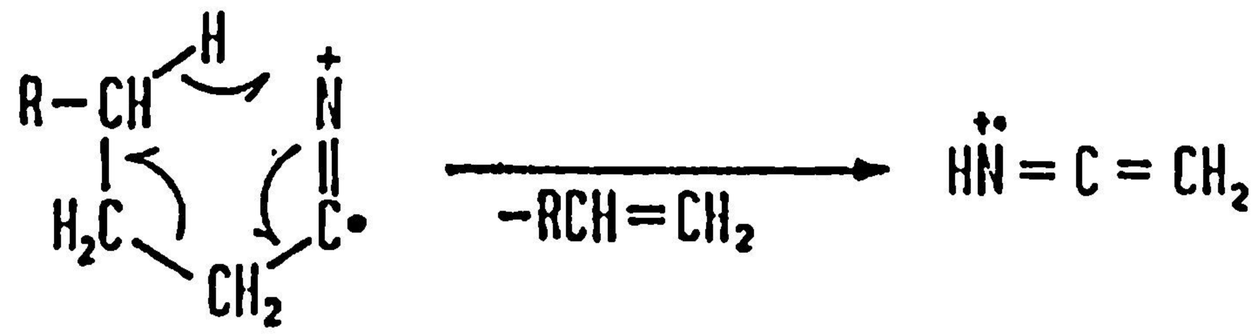
Ionii de tipul lui *s* au mare importanţă în stabilirea structurii amidei, deoarece ei apar la *m/e* $(29 + R)$ unde R este una dintre grupele alchil legate de azot.

Spectrele de masă ale amidelor ciclice (*lactame*) au fost mult studiate. Fragmentările importante decurg ca şi în alţi heterocicli asemănători. Discutarea acestor scindări depăşeşte însă cadrul acestei lucrări introductive (vezi indicaţia bibliografică nr. 7 pag. 353).

3.3.6. Nitrili şi compuşi înrudiţi

i) Nitrilii alifatici prezintă picuri moleculare slabe şi relativ constante peste termenul C_4. Adesea sînt acompaniate de picuri $M + 1$ sau $M - 1$.

ii) Datorită structurii liniare a grupei nitril, transpoziţia McLafferty normală ($17 \rightarrow t$) este mult împiedicată, astfel încît ionii *t*, *m/e* 41 apar

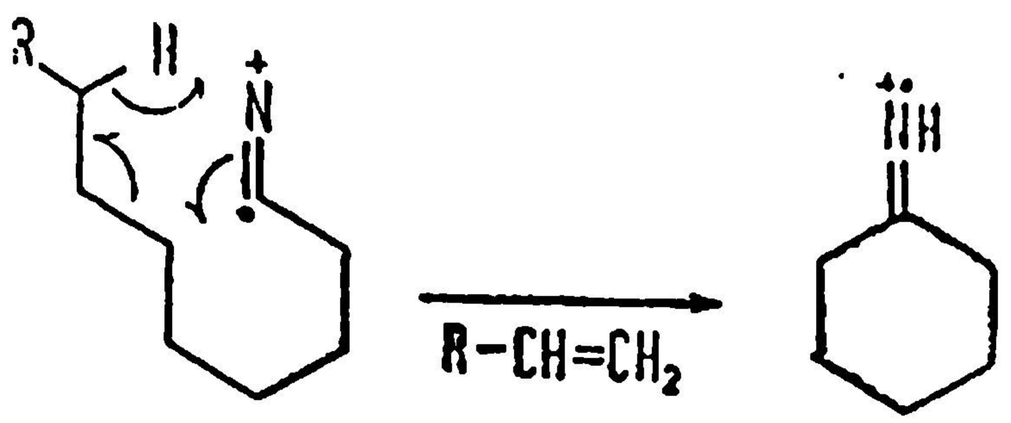


17 t, m/e 41

Scanned with OKEN Scanner

puțin intenși. S-a constatat că picul intens ce apare în spectrele nitrililor superiori la *m/e* 41 este dat de cationii alil $C_3H_5^+$ în cea mai mare parte și nu de ionii *t*.

iii) Nitrilii superiori prezintă picuri intense la *m/e* 83, 97, 111. Pentru explicarea formării ionilor corespunzători, McLafferty admite o transpoziție în cicluri mai mari (*18* → *u*).



18 u, m/e 97

iv) O serie de fragmente ce conțin azot se formează prin scindarea S_i a diferitelor legături C—C (*19* → *v*)

19 v v'

Aceste picuri au intensitatea maximă pentru $n = 5$—7, cînd, se presupune, ca și în cazul derivaților halogenați (§ 3.2.4), că ionii respectivi se stabilizează prin ciclizare (*v'*).

De menționat că ruperea legăturii C—C adiacente grupării nitril nu poate avea loc întrucît stabilizarea sarcinii pozitive prin mezomerie în cationul cian format este imposibilă.

În fig. 3—31 este dat spre ilustrare spectrul de masă al undecilnitrilului (*20*).

Izonitrilii se fragmentează, în general, asemănător nitrililor izomeri. Se deosebesc totuși de aceștia din urmă printr-o tendință mai accentuată

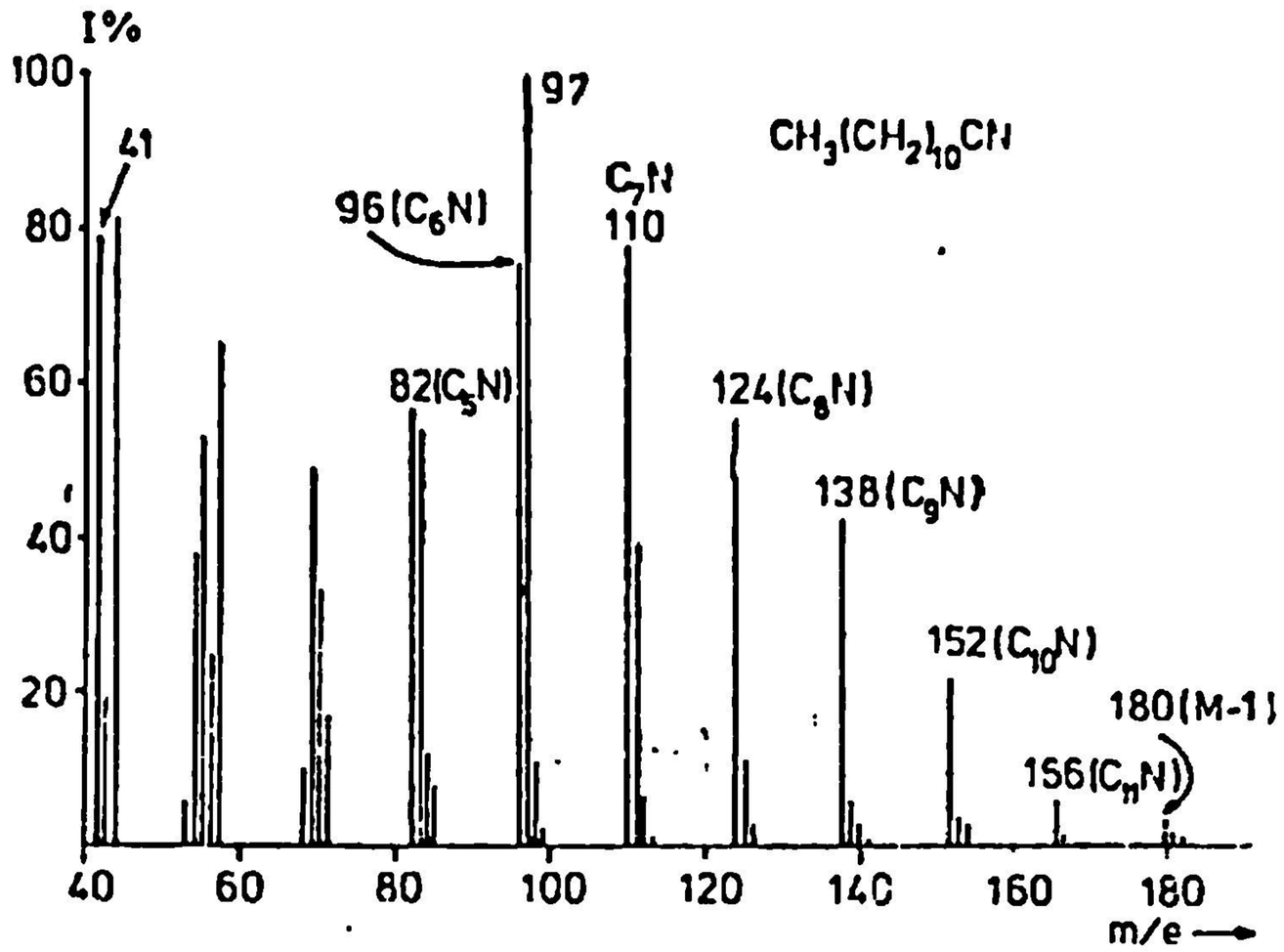


Fig. 3—31. Spectrul de masă al *n*-undecilnitrilului.

de formare a ionilor R şi deci prin scăderea în importanţă a ionilor ce conţin azot.

$$R\overset{|}{\underset{|}{\div}}N\equiv C^{+\cdot} \xrightarrow[-\dot{C}N]{} R^{+}$$

Se remarcă de asemenea (în contrast cu nitrilii) scindarea de HCN şi H_2CN (picuri la $M-27$ respectiv $M-28$).

Cianaţii (21) şi izocianaţii (22) se fragmentează practic identic, diferenţa dintre spectrele lor constînd doar în intensitatea diferitelor picuri.

„Fragmentele cheie" sînt date de scindarea α (S_5) ($21 \rightarrow x$, $22 \rightarrow y$)

$$R\overset{|}{\underset{|}{\div}}CH_2-\overset{+\cdot}{O}-C\equiv N \xrightarrow[-R^{\cdot}]{} CH_2=\overset{+}{O}-C\equiv N$$

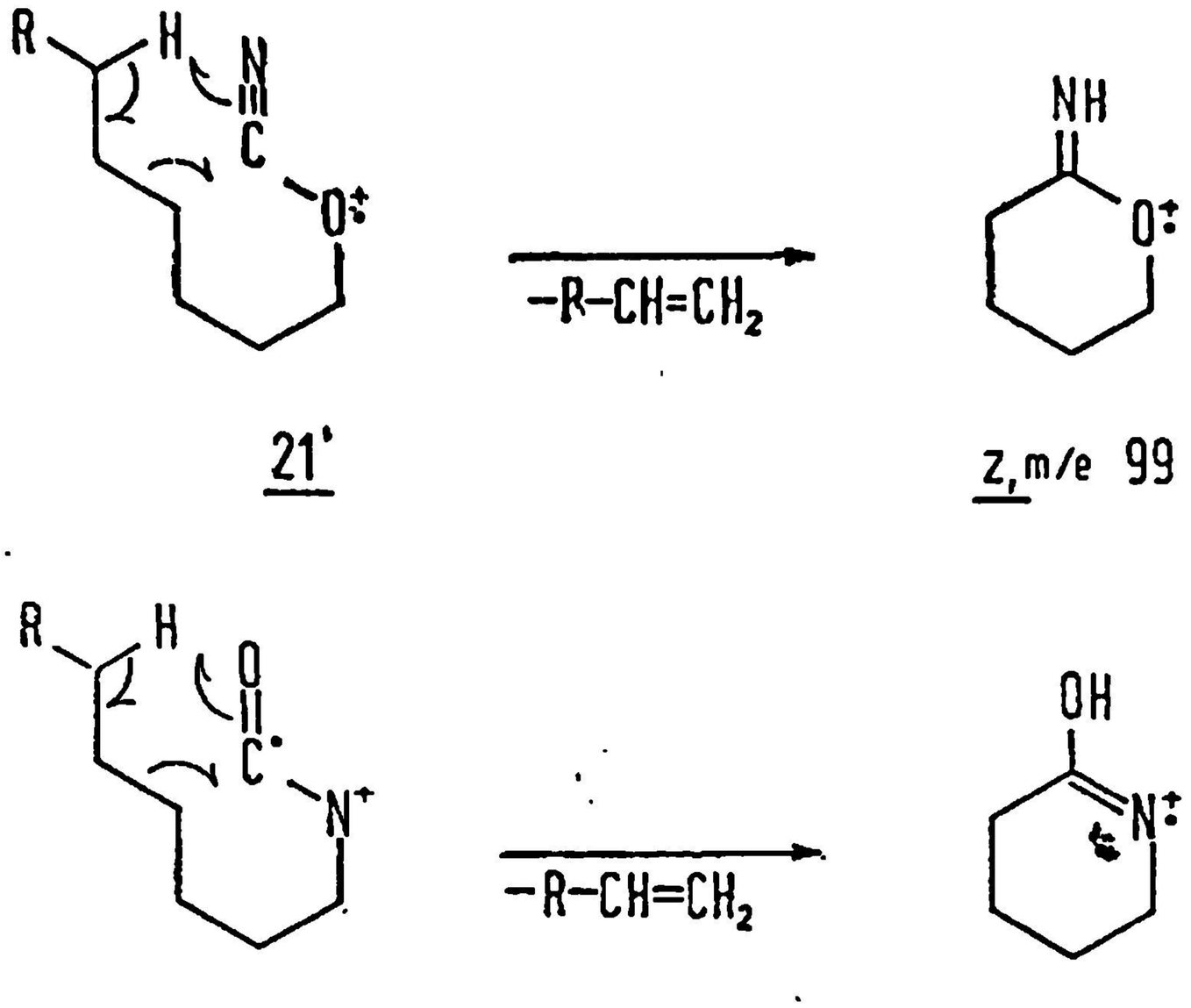
21 — x, m/e 56

$$R\overset{|}{\underset{|}{\div}}CH_2-\overset{+\cdot}{N}=C=O \xrightarrow[-R^{\cdot}]{} CH_2=\overset{+}{N}=C=O$$

22 — y, m/e 56

Scanned with OKEN Scanner

și de transpoziția în cicluri mari de tip McLafferty (21′ → *z*, 22′ → *a*) în cazul derivaților superiori cu catenă liniară.



21′ — z, m/e 99

22′ — a, m/e 99

Pentru ilustrare vezi spectrul de masă al izocianatului de octil (fig. 3—32)

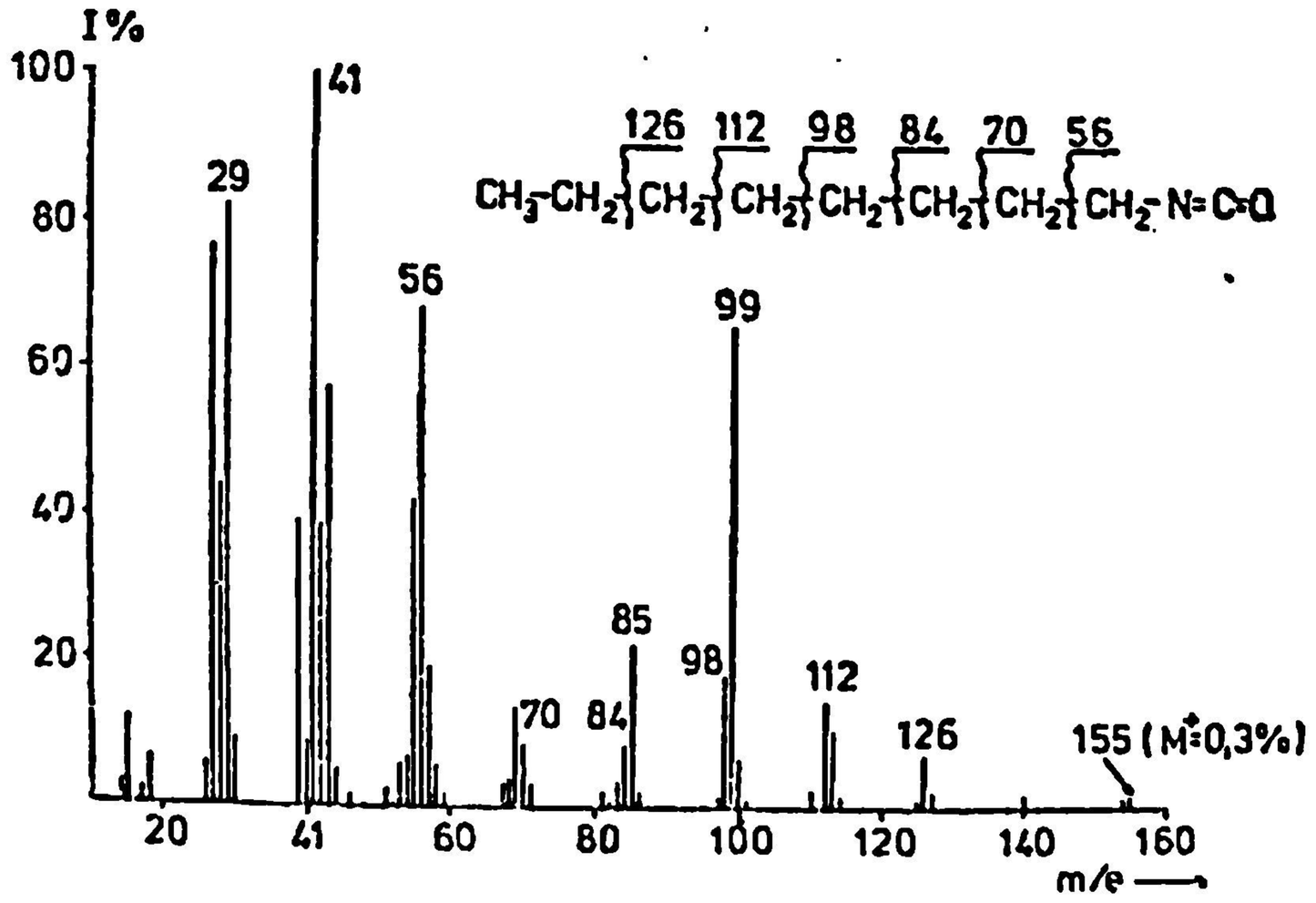
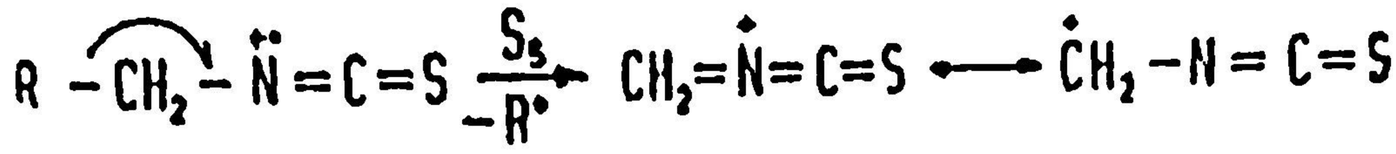


Fig. 3—32. Spectrul de masă al izocianatului de *n*-octil.

Spectrele *izotiocianaților alifatici* (*senevoli*) (*23*) se disting prin trei fragmentări:

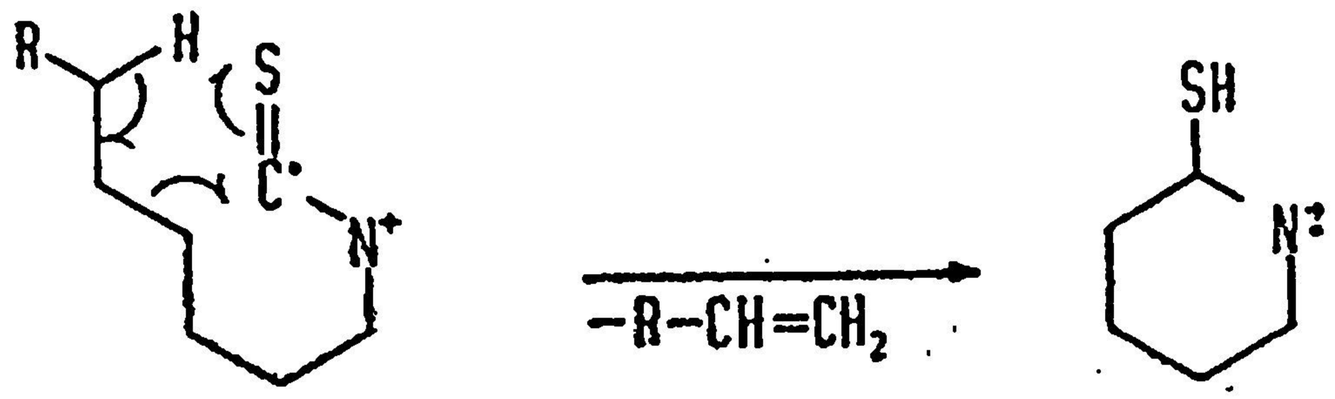
Scanned with OKEN Scanner

— scindarea S_5 (*23* → *b*) cu formarea „fragmentului cheie" *m/e* 72



23 *b*, m/e 72

— transpoziţie McLafferty modificată pentru cicluri mari (*24* → *c*) cu formarea „fragmentului cheie" *m/e* 115.



24 *c*, m/e 115

— eliminare de SH (mecanism insuficient elucidat) cu formarea fragmentului *M*—33.

Pentru ilustrare vezi fig. 3—33.

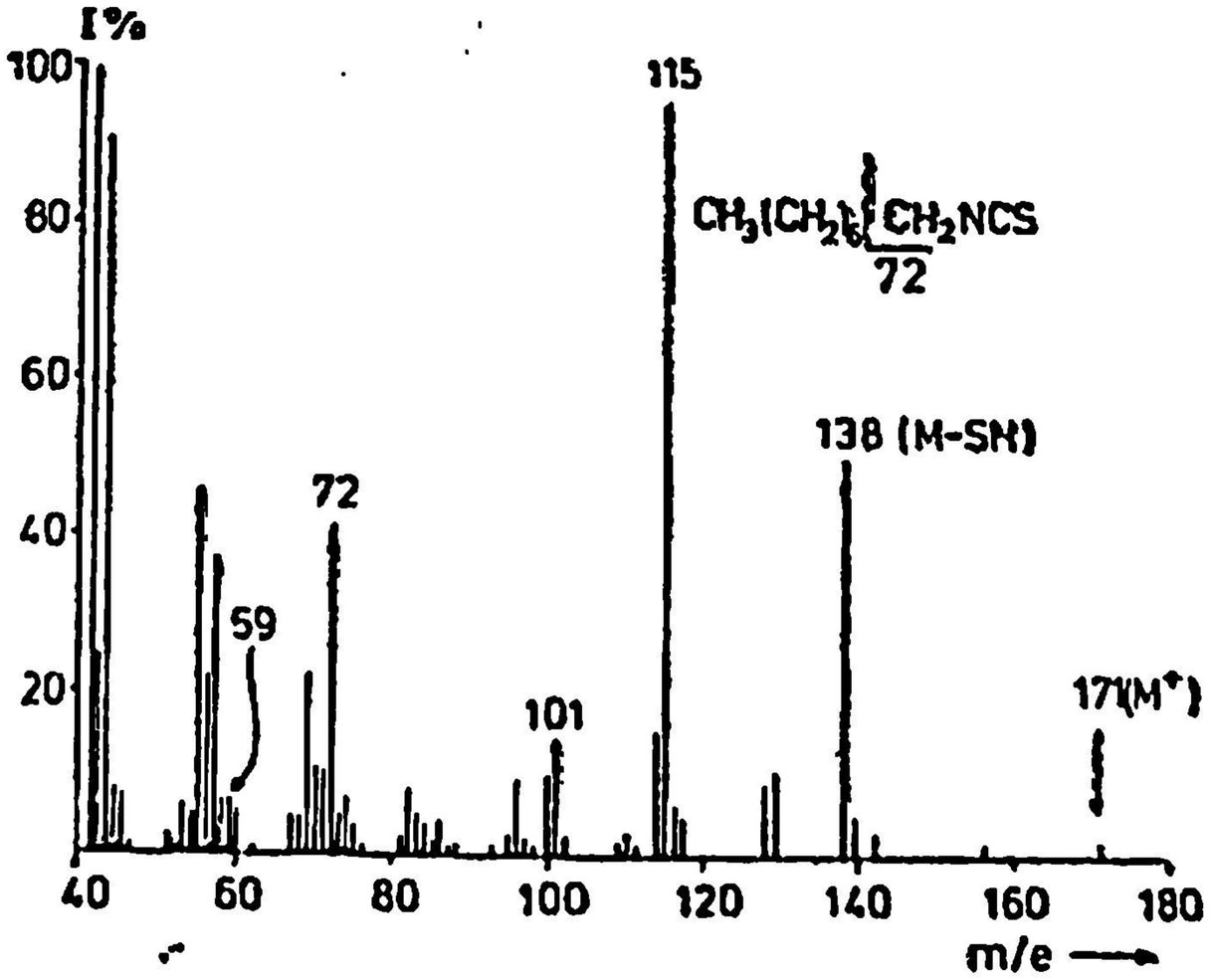
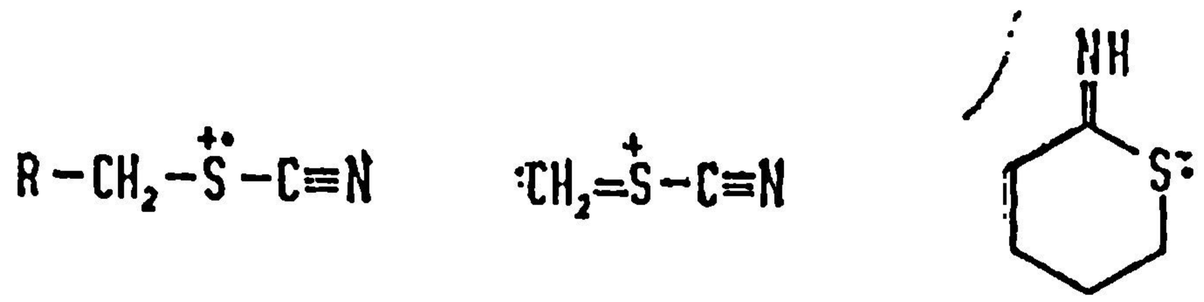


Fig. 3—33. Spectrul de masă al *n*-octilsenevolului.

Scanned with OKEN Scanner

Tiocianaţii (*25*) se deosebesc de izotiocianaţi printr-o abundenţă mai mică a ionilor *d*, *m/e* 72 şi *e*, *m/e* 115 izomeri cu *b*, respectiv *c*

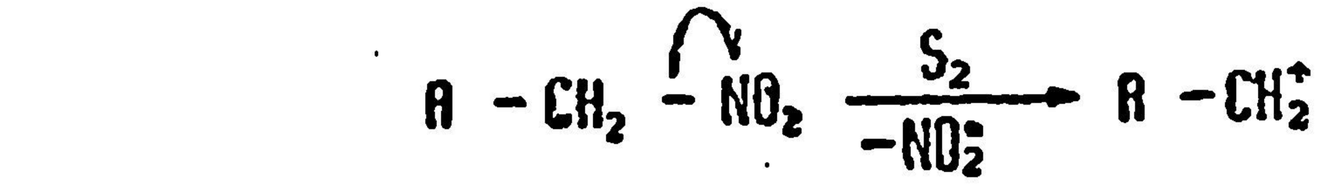


25 d, m/e 72 e, m/e 115

precum şi prin eliminare de acid cianhidric (*M*—27).

3.3.7. Nitroderivaţi şi compuşi înrudiţi

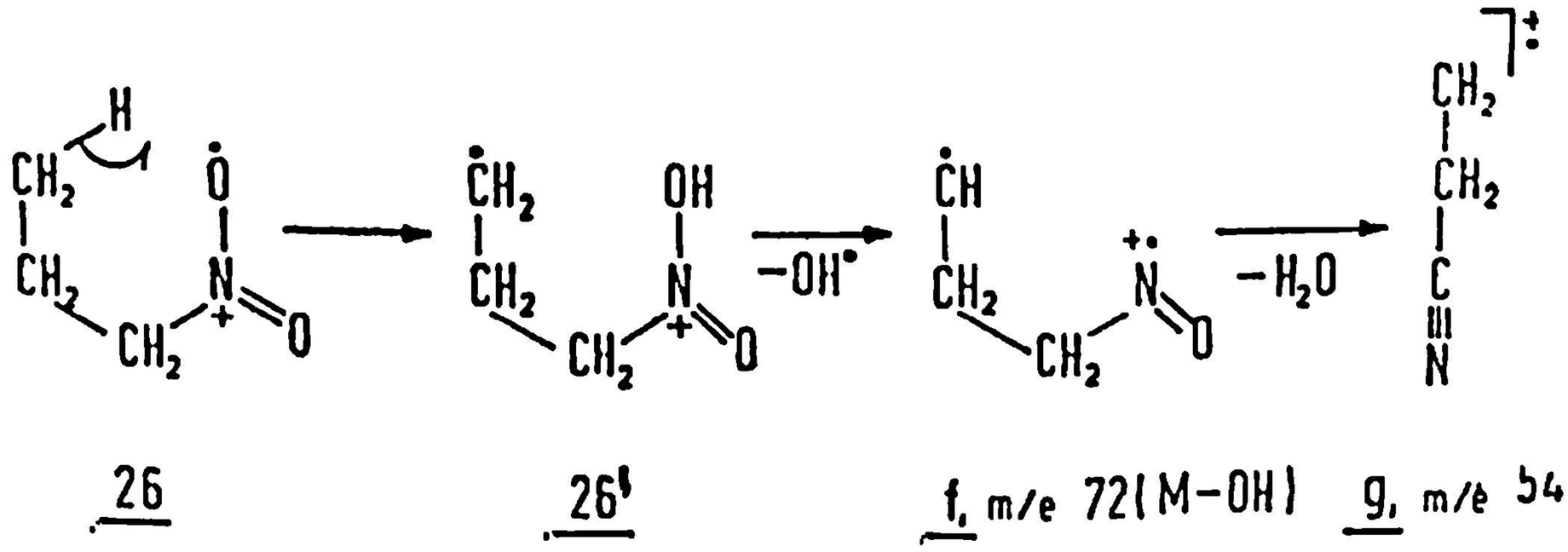
i) Efectul puternic atrăgător de electroni al grupei nitro produce o accentuată polarizare a legăturii C—N astfel încît scindarea acesteia este deosebit de favorabilă (fragmentare S_2).



Ca urmare, spectrele de masă ale nitroderivaţilor alifatici abundă în picuri caracteristice hidrocarburilor.

ii) Prezenţa grupei nitro se poate recunoaşte prin existenţa a două picuri puţin intense la *m/e* 30 (NO^+) şi *m/e* 46 (NO_2^+).

iii) Interesant de semnalat este apariţia fragmentelor puţin abundente *M*—OH şi *M*—(OH + H_2O). Mecanismul formării acestora este ilustrat în cazul particular al nitropropanului *26* (vezi *f*, *m/e* 72 şi respectiv *g*, *m/e* 54 în fig. 3—34).



26 26' f, m/e 72 (M-OH) g, m/e 54

Scanned with OKEN Scanner

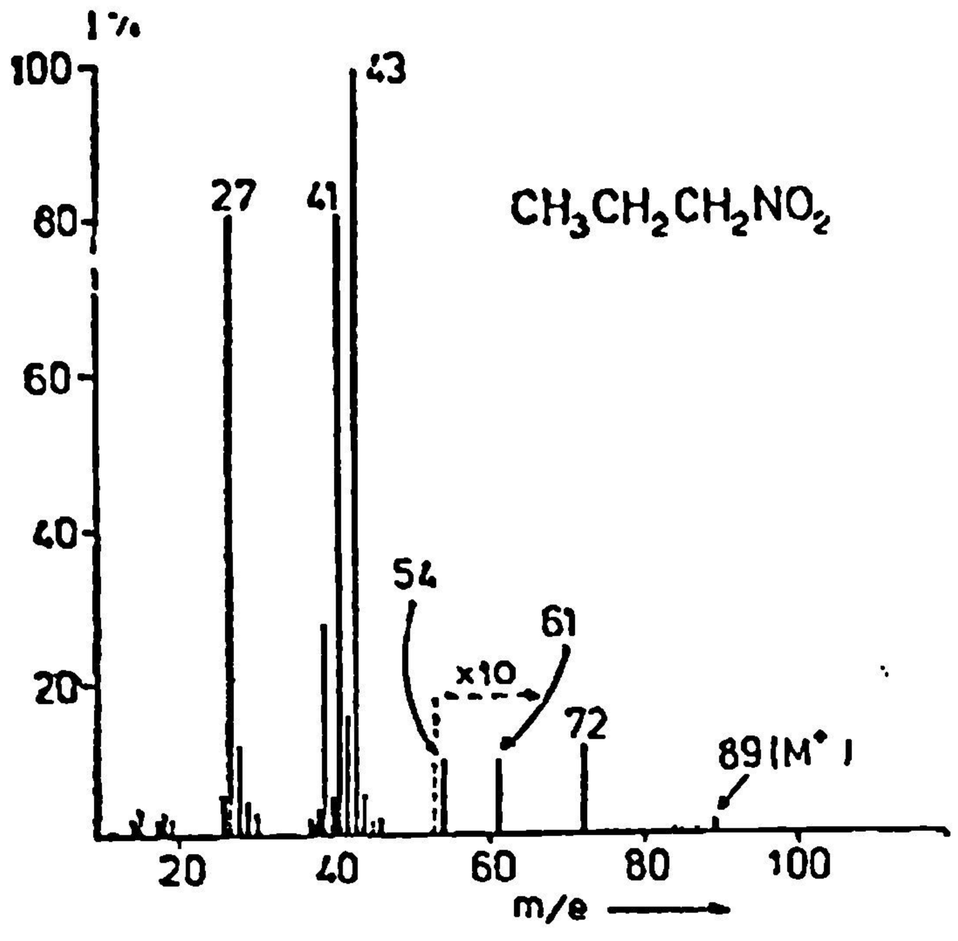
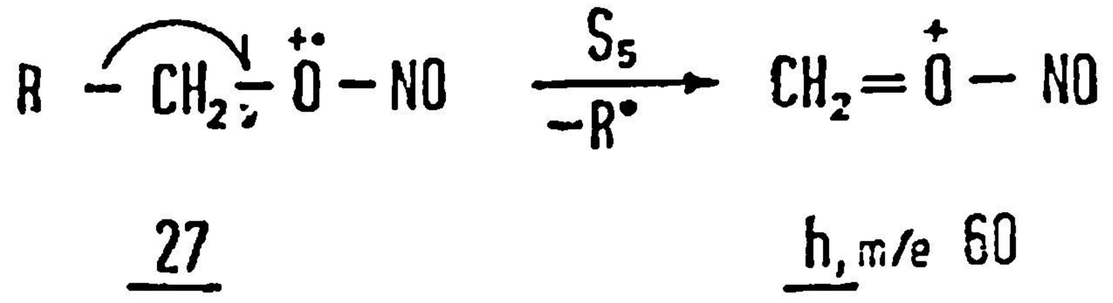


Fig. 3—34. Spectrul de masă al *n*-nitropropanului.

Spectrele analogilor deuteraţi confirmă acest mecanism.

Nitriţii (*27*) prezintă, spre deosebire de nitroderivaţi, o fragmentare α (S_5) caracterizată printr-un fragment abundent *h*, *m/e* 60.



De asemenea ionul *m/e* 30 (NO^+) este mai abundent ca în cazul nitroderivaţilor.

3.3.8. Oxime. Semicarbazone

Aldoximele şi cetoximele alifatice se comportă similar sub impactul electronic. Cîteva fragmentări tipice vor fi ilustrate în spectrul de masă (fig. 3—35) al valeraldoximei (*28*).

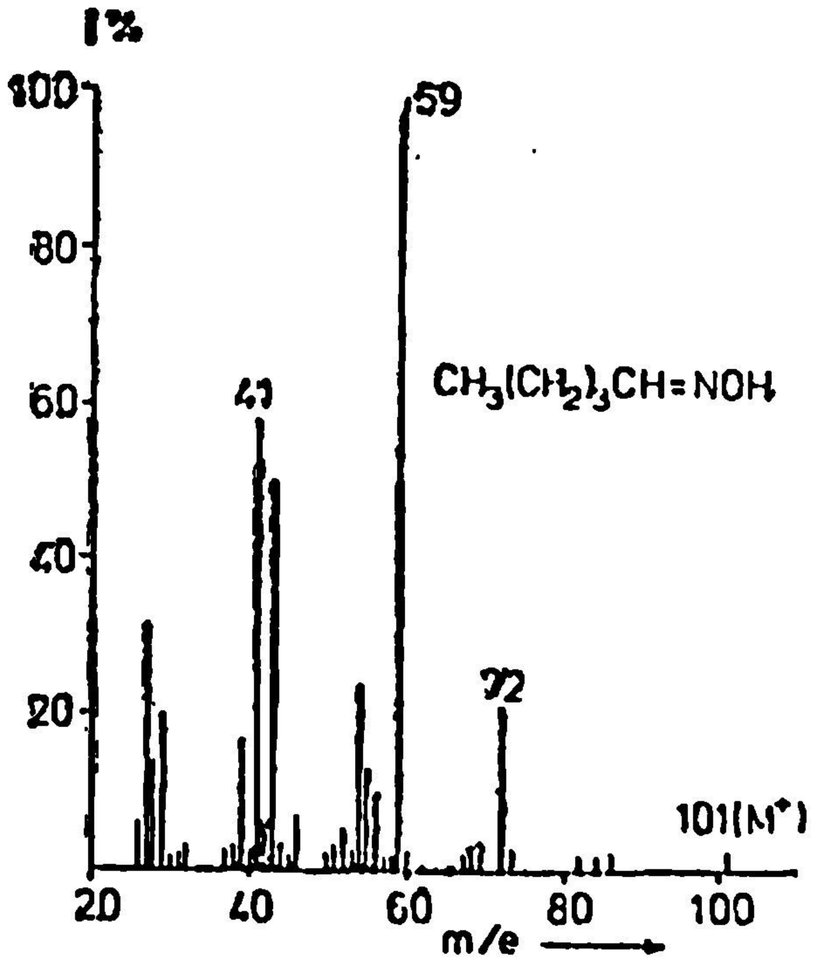
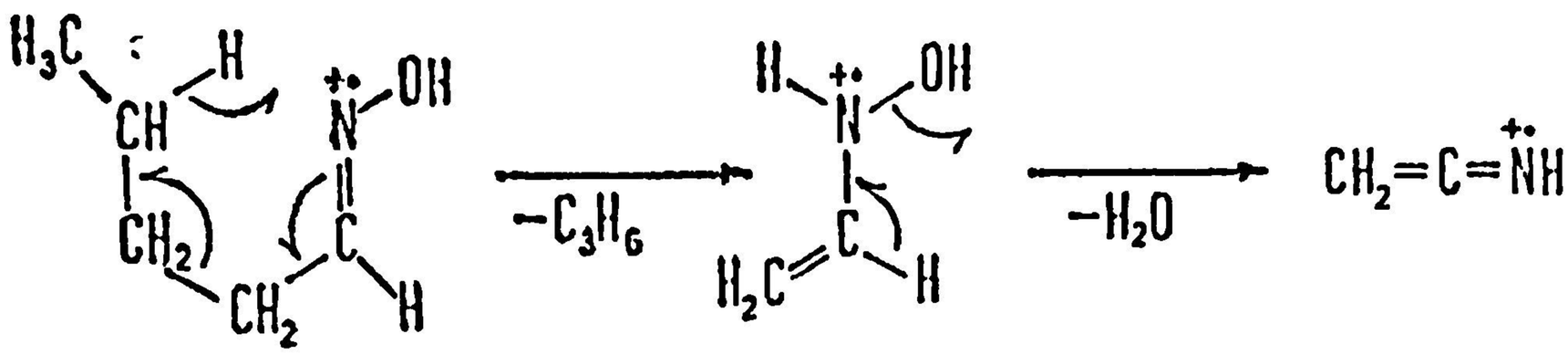


Fig. 3—35. Spectrul de masă al valeraldoximei.

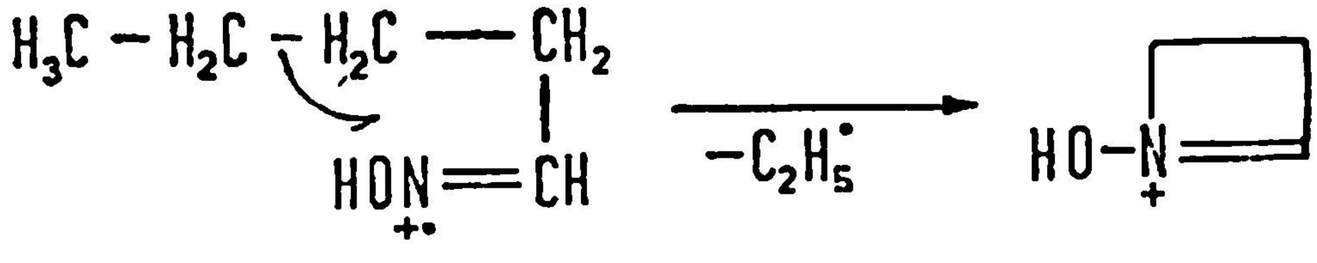
Scanned with OKEN Scanner

i) *Transpoziția McLafferty*, duce la formarea ionilor *i*, *m/e* 59. Aceștia scindează apoi o moleculă de apă (*i* → *j*)



28 *i*, m/e 59 *j*, m/e 41

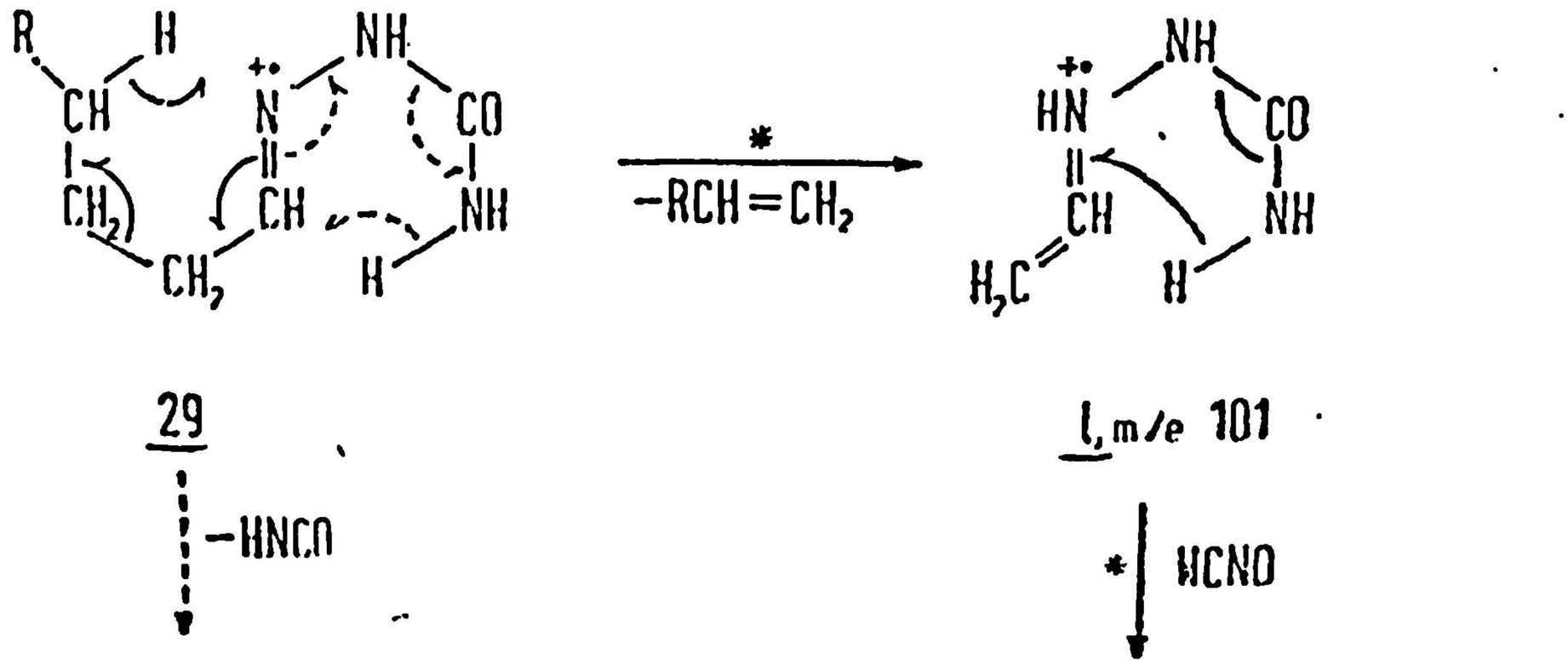
ii) *Scindarea* γ a oximelor e favorizată celorlalte scindări ale legăturii C—C (de exemplu, scindarea α lipsește). Stabilitatea ionilor astfel formați se datorește foarte probabil unei structuri ciclice (*k*) de tipul azaciclobutenei.



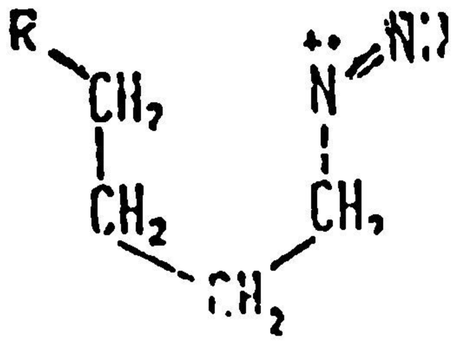
28 *k*, m/e 72

iii) Spectrele oximelor aliciclice sînt foarte complexe, gruparea oximă fiind puțin eficientă în orientarea fragmentării în sensul unei reacții C_3.

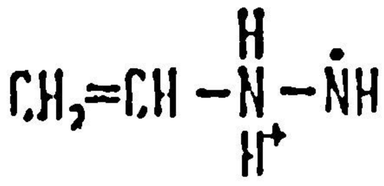
Semicarbazonele (*29*) se fragmentează asemănător oximelor. Avînd însă două duble legături în moleculă (C=N și C=O) transpoziția McLafferty decurge la oricare din acestea dacă structura o permite (*29* → *l*, *29* → *o*)



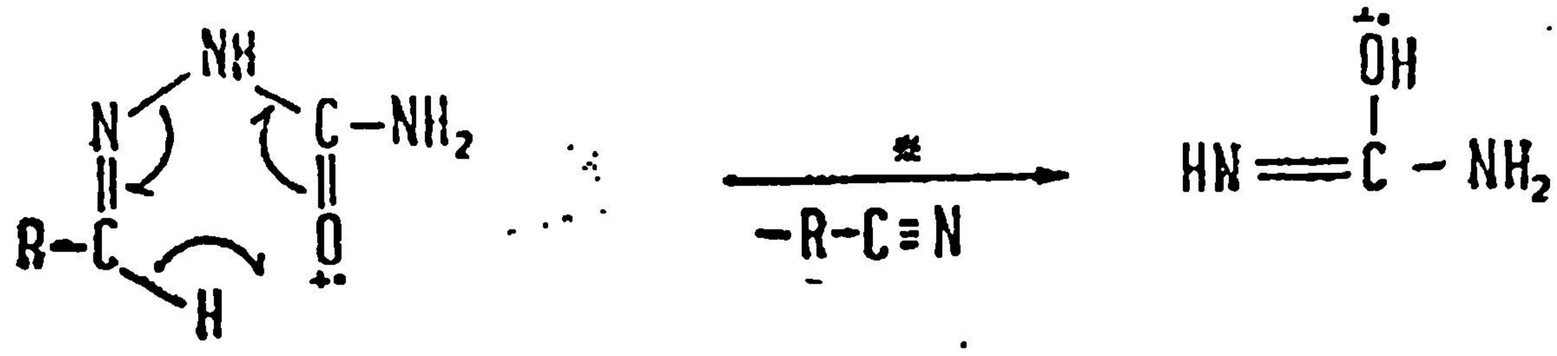
29 *l*, m/e 101



m



r, m/e 58



29

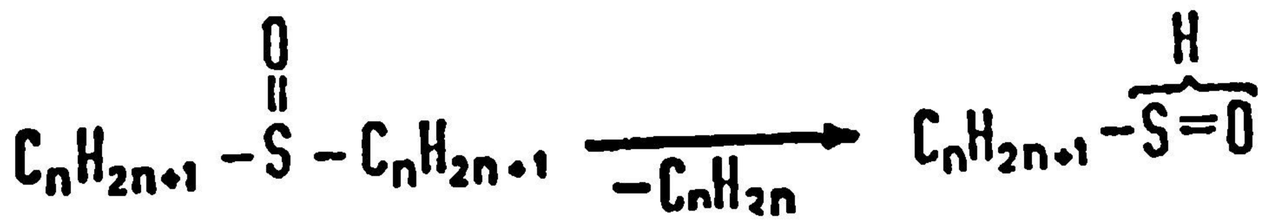
o, m/e 60

Ionii *l* şi *n* sînt de regulă cei mai abundenţi în spectru. Formarea ionului *o*, *m/e* 60 (uree ionizată), deşi favorabilă, pierde din semnificaţie datorită faptului că hidrogenul care migrează este legat de un carbon angajat într-o dublă legătură.

3.3.9. Sulfoxizi. Sulfone

i) *Sulfoxizii* alifatici (*30*) elimină OH într-o singură etapă printr-un mecanism insuficient elucidat.

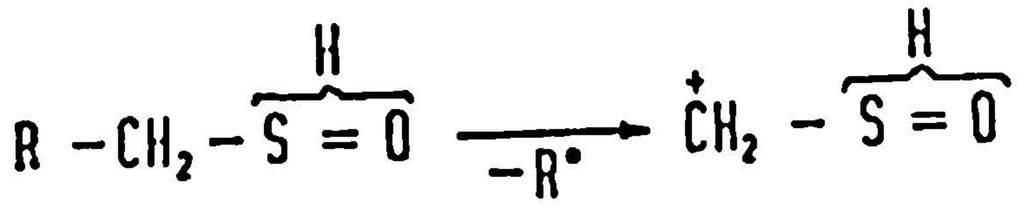
ii) Spectrele de masă ale sulfoxizilor conţin picuri corespunzătoare unor ioni formaţi prin eliminarea olefinei C_nH_{2n} (*30* → *p*); acest proces are însă loc mai degrabă sub acţiunea căldurii şi nu sub impactul electronic.



30

p

iii) Ionii *p* suferă o scindare alilică (S_3) dînd ionii *q*, *m/e* 63.



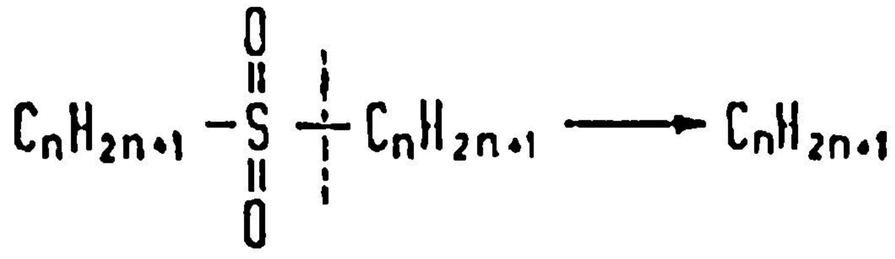
p

q, m/e 63

Scanned with OKEN Scanner

iv) Transpoziţiile de schelet cu eliminare de SO au fost menţionate în § 2.3.7.2.

Sulfonele alifatice (*31*) prezintă spectre de masă dominate de picuri de hidrocarburi; ionilor $C_nH_{2n+1}^+$ formaţi prin scindarea legăturii S—C le corespund picurile de bază, în cazurile $n = 1—3$.



31

Alţi ioni caracteristici sulfonelor sînt $RSO_2H^{\cdot+}$ şi $RSO_2H_2^+$ formaţi prin scindarea restului alchil, însoţită de o dublă respectiv triplă transpoziţie. Intensitatea acestora din urmă creşte cu creşterea numărului de atomi de carbon.

3.4. COMPUŞI AROMATICI

Comportarea compuşilor aromatici sub impactul electronic este esenţial diferită de cea a compuşilor alifatici. Cauza acestei diferenţe de comportare constă pe de o parte în ionizarea cu mai multă uşurinţă a compuşilor aromatici ca urmare a existenţei electronilor π, iar pe de altă parte în stabilitatea mai pronunţată a ionilor moleculari.

Aceste fapte se traduc prin existenţa unor spectre de masă destul de simple, cu picuri moleculare intense, alături de cîteva picuri caracteristice compuşilor aromatici: *m/e* 39, 50, 51, 65, 77, 91, 105, 119 ... Ionii cu sarcină dublă sînt de asemenea foarte frecvenţi.

3.4.1. Hidrocarburi aromatice

3.4.1.1. Compuşi nesubstituiţi

i) Picul de bază al spectrului este picul molecular (vezi fig. 2—2*a* şi fig. 3—36).

ii) Picul molecular e însoţit de regulă de picurile $M—1$ şi $M—2$.

iii) Cel mai important mod de fragmentare constă în eliminarea de acetilenă (vezi *m/e* 52 şi *m/e* 102 în fig. 2—2*a* şi respectiv fig. 3—36).

iv) În cazul compuşilor policondensaţi se întîlnesc fragmente cu for-

Scanned with OKEN Scanner

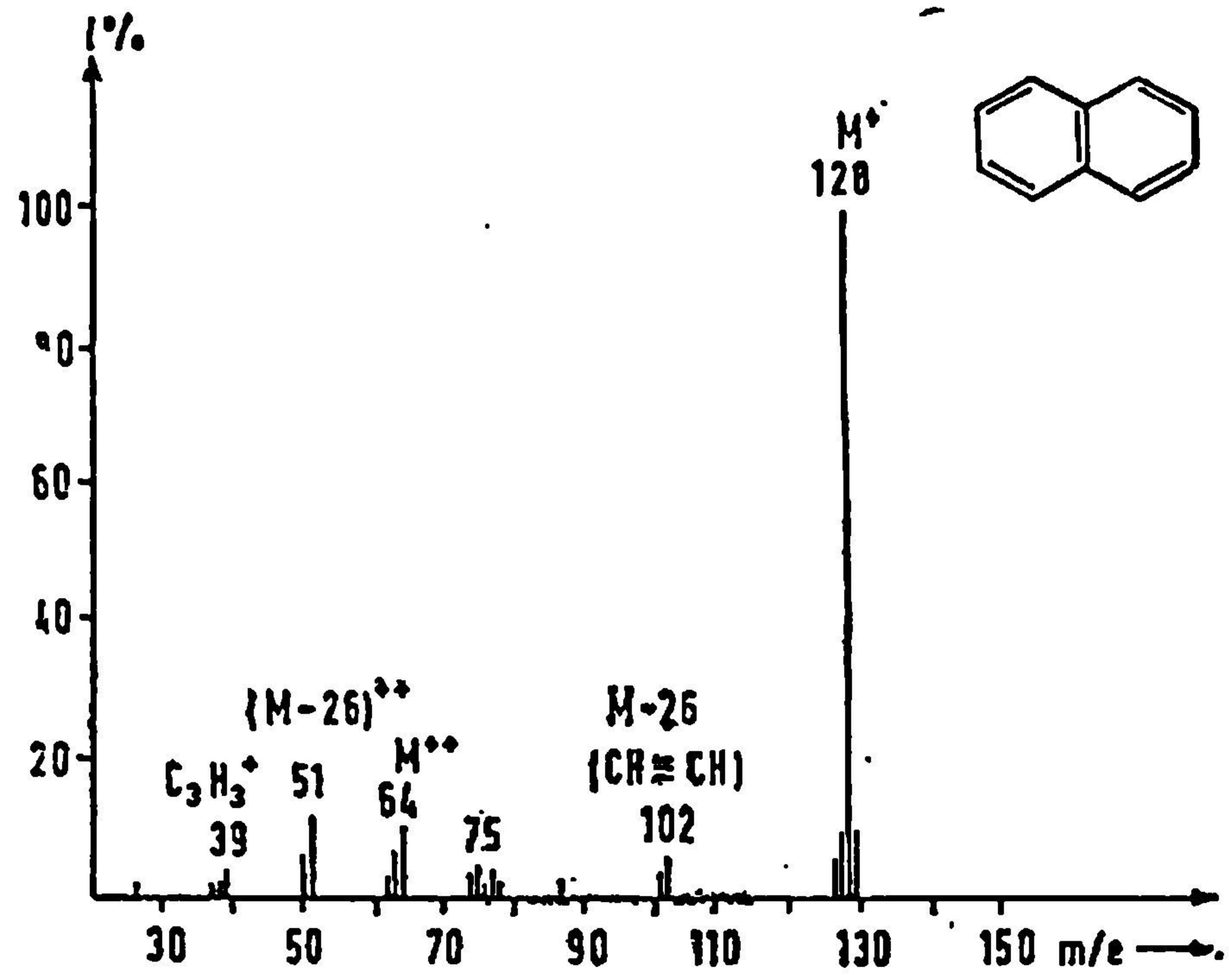
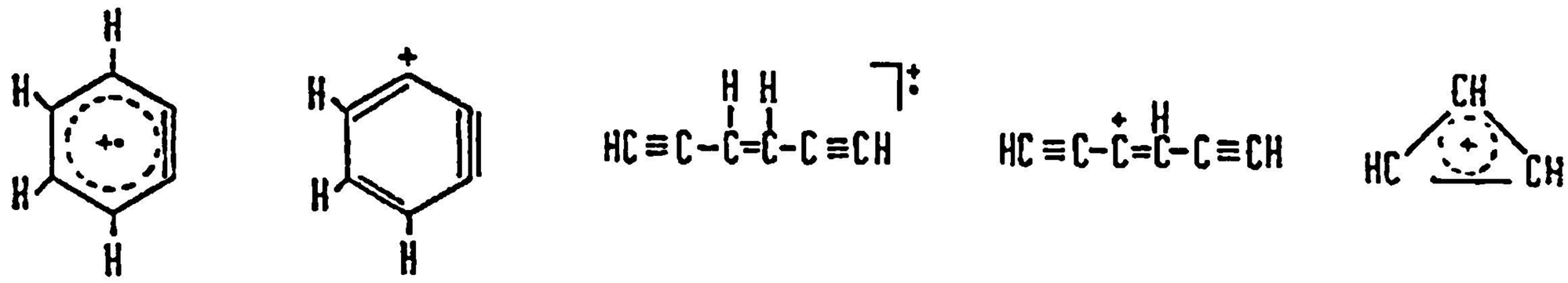


Fig. 3—36. Spectrul de masă al naftalinei.

mula brută $C_6H_3^+$ şi $C_6H_4^{+\cdot}$ cu masele 75 şi respectiv 76. Formularea acestora poate fi redată atît ciclic (*a*, *b*) cît şi liniar (*c*, *d*).

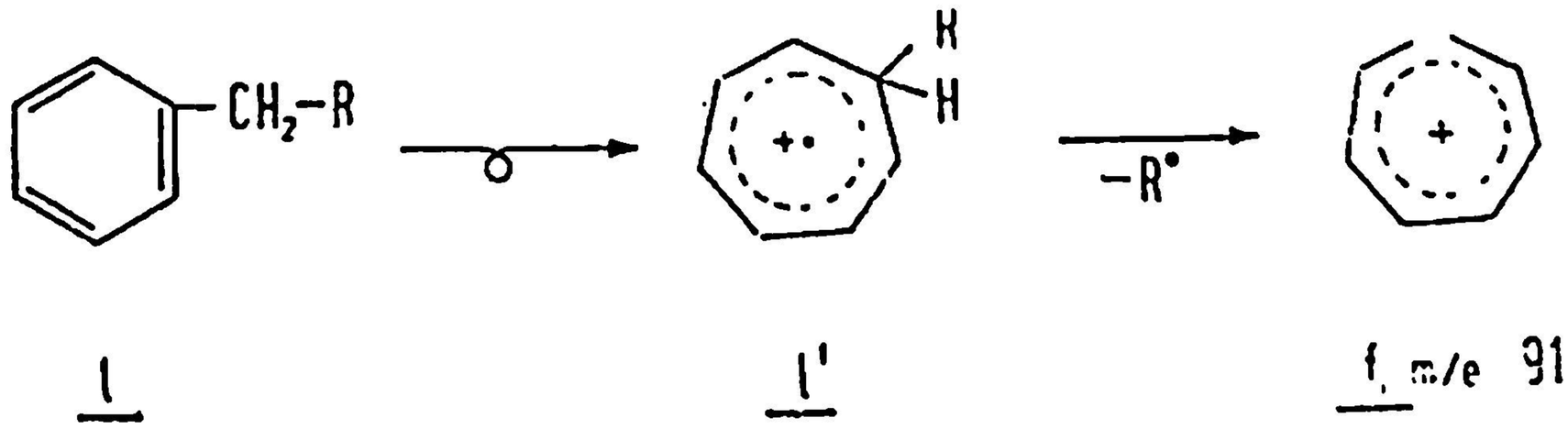


a, m/e 76 b, m/e 75 c, m/e 76 d, m/e 75 e, m/e 39

v) Adeseori se observă un pic la *m/e* 39, a cărui structură este *e*. El nu este un „pic cheie" pentru aromatice, întrucît e prezent şi în spectrele alchenelor, alchinelor, a hidrocarburilor alicliclice.

3.4.1.2. Compuşi alchilaţi

i) *Scindare tropilică* (S_4). În spectrele compuşilor aromatici monoalchilaţi neramificaţi la carbonul benzilic se găseşte un pic foarte intens la *m/e* 91, căruia îi corespunde ionul $C_7H_7^+$. Aşa cum s-a arătat în § 2.3.3.4, structura ionului $C_7H_7^+$ este cea a unui ion tropilium (*f*). Studierea

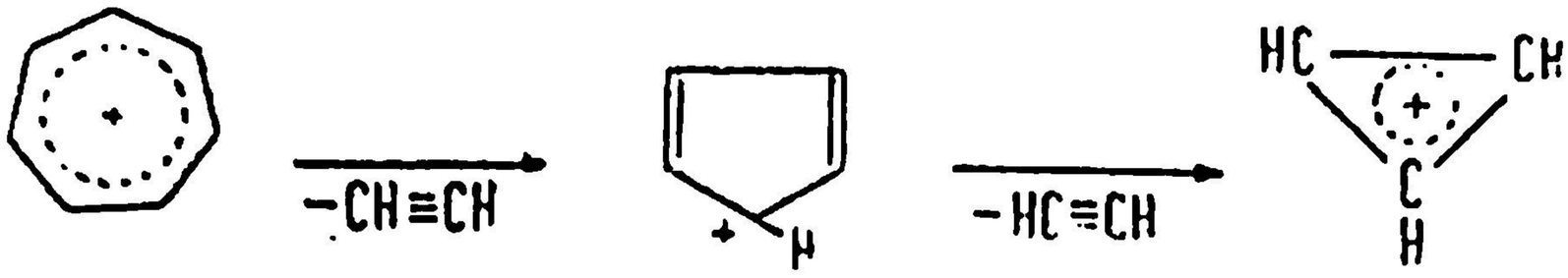


1 1' f, m/e 91

Scanned with OKEN Scanner

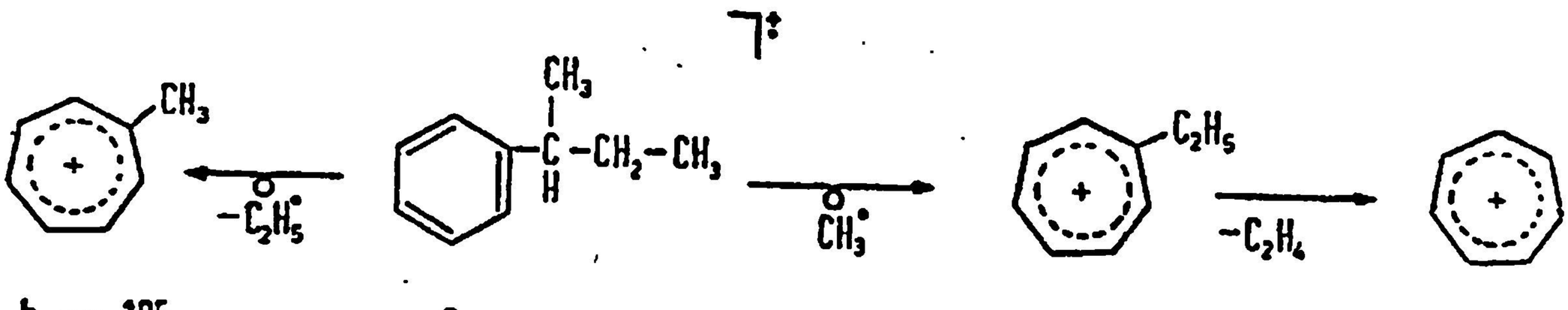
compuşilor marcaţi a permis să se precizeze că ionul molecular al alchilbenzenilor (*l*) suferă o transpoziţie de schelet cu formarea unui ciclu de 7 atomi de carbon (*l* — *l'*) înaintea scindării radicalului *R*.

Ionul tropilium *f*, poate elimina acetilenă cu formarea fragmentului *g*, *m/e* 65, care la rîndul său, printr-o nouă scindare de acetilenă generează ionul *e*, *m/e* 39. Pentru ilustrare vezi fig. 2—11.



f, m/e 91 g, m/e 65 e, m/e 39

O ramificare la carbonul benzilic duce la o deplasare corespunzătoare a ionului *m/e* 91. Ca urmare, în spectrul de masă (fig. 3—37) al 2-fenil-butanului (2) se întîlnesc omologii ionului tropiliu, *m/e* 105 (*h*) şi *m/e* 119 (*i*).



h, m/e 105 2 i, m/e 119 f, m/e 91

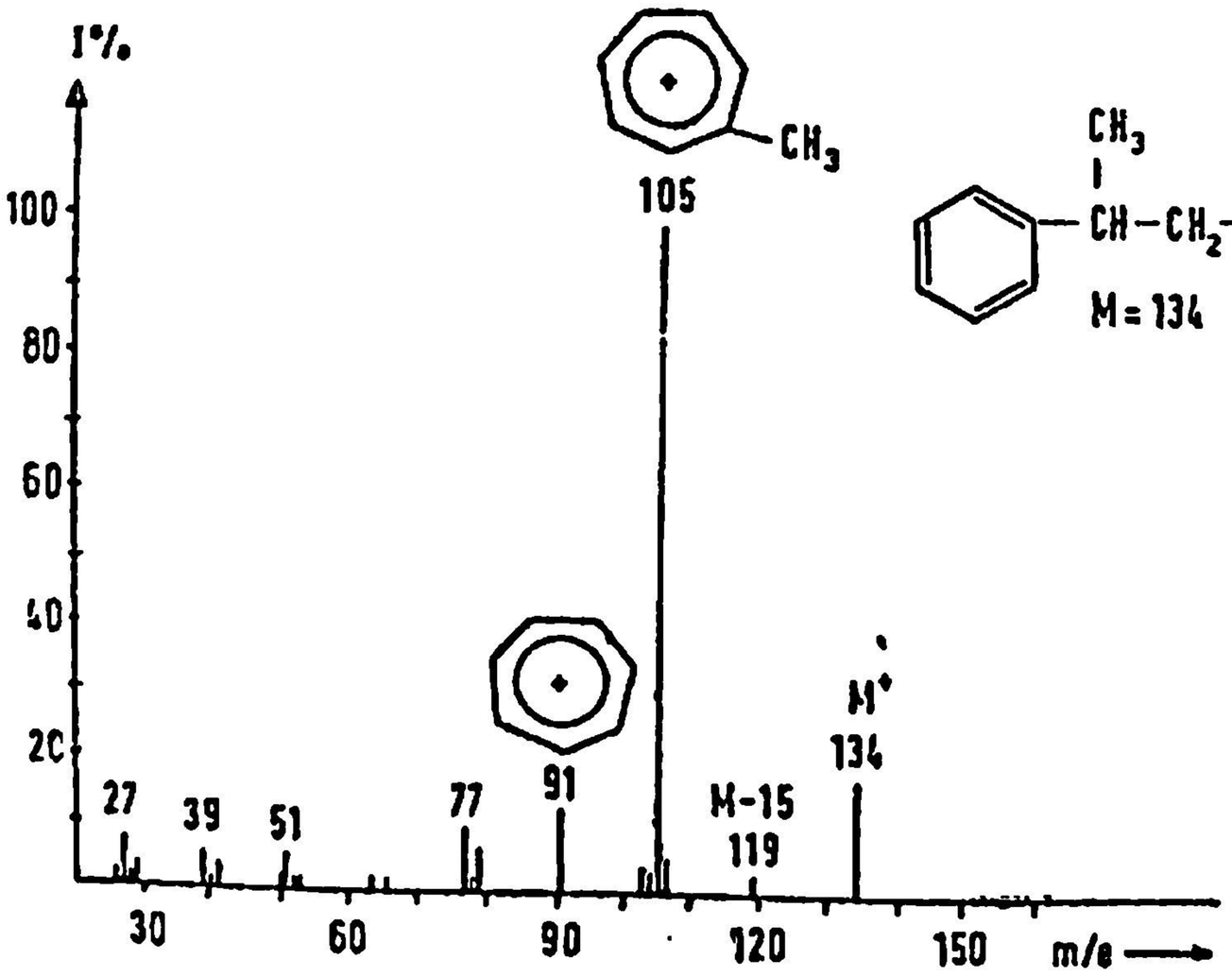
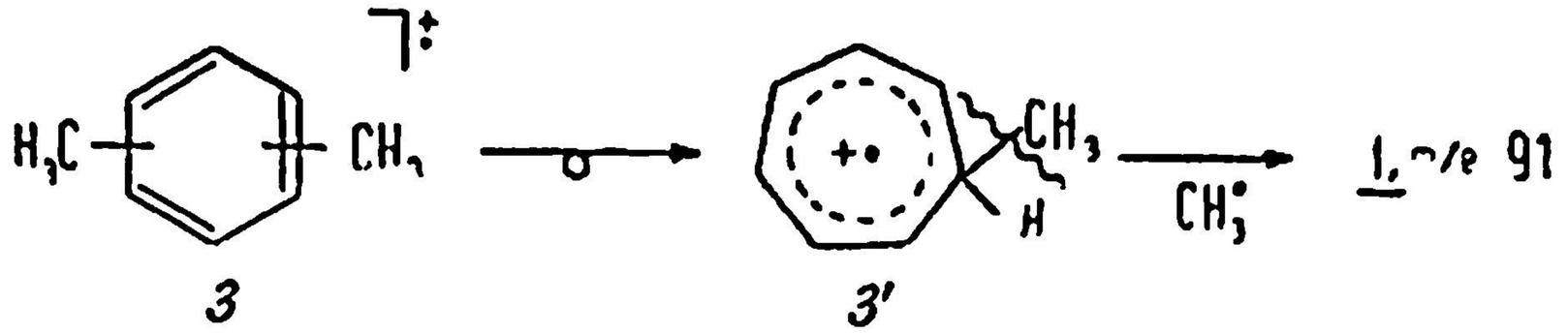


Fig. 3—37. Spectrul de masă al 2-fenil-butanului.

Ionii *i* se fragmentează în continuare în ionii *f*, prin scindare de etilenă, aşa încît prezenţa picului *m/e* 91 nu înseamnă numaidecît existenţa unui carbon benzilic neramificat.

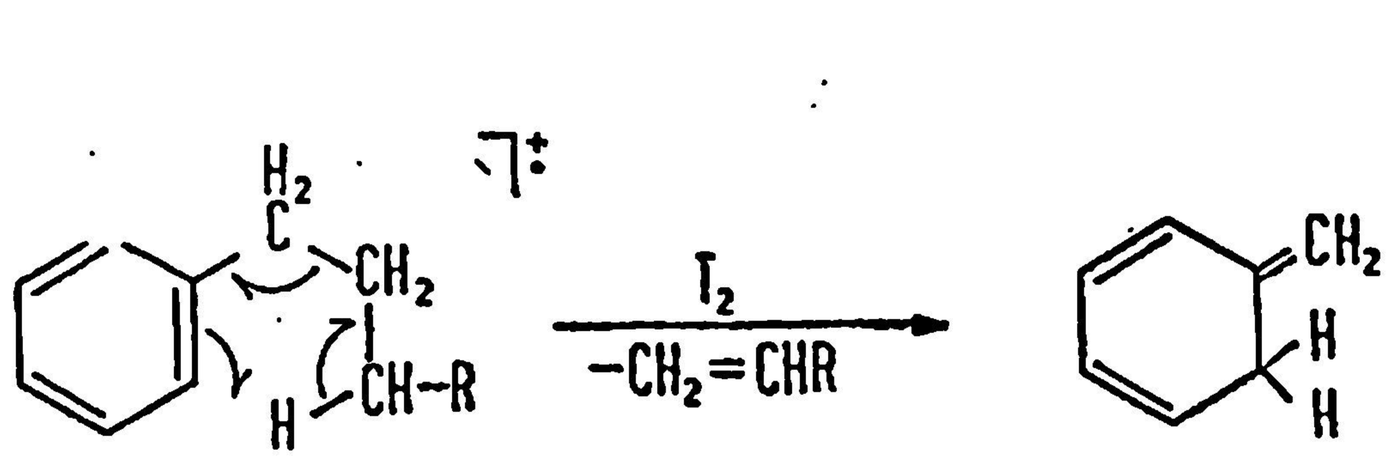
Şi la fragmentarea dialchil-benzenilor (*3*) se formează adesea un ion tropiliu *f*, destul de abundent, pe aceeaşi cale ca şi în cazul monoalchil-derivaţilor.



3 *3'*

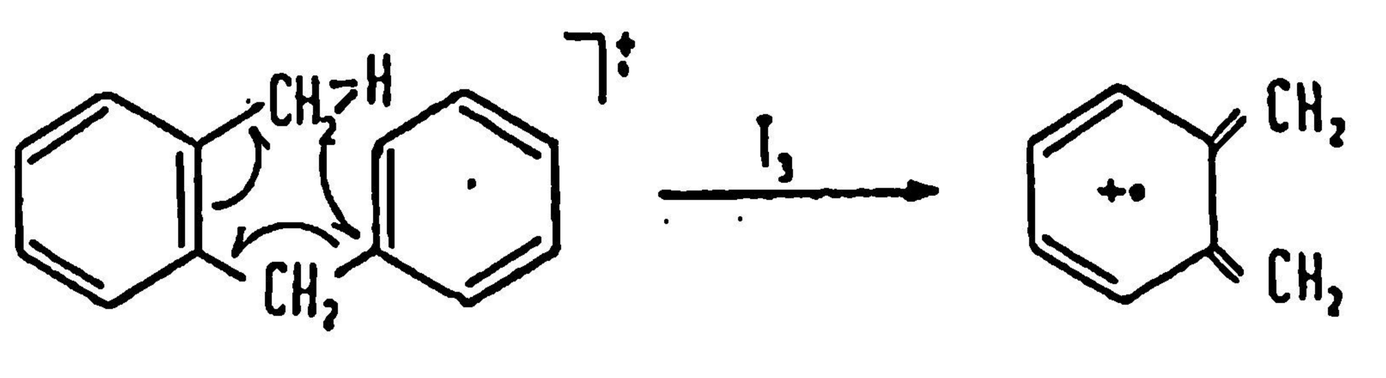
De remarcat că indiferent de poziţia celor doi substituenţi alchil, ionul molecular *3* este identic, astfel încît spectrele de masă ale izomerilor orto, meta şi para se disting destul de greu.

ii) *Transpoziţie McLafferty* (T_2). Alchilbenzenii (*4*) ce posedă o catenă liniară cu cel puţin 3 atomi de carbon prezintă alături de ionul tropiliu (*f*, *m/e* 91) un fragment *j*, *m/e* 92, care se formează printr-o transpoziţie de tip T_2.



4 J, m/e 92

iii) *Efect orto* (T_3). Diarilmetanii *o*-alchilaţi (*5*) prezintă o fragmentare puternic influenţată de poziţia orto a substituenţilor.

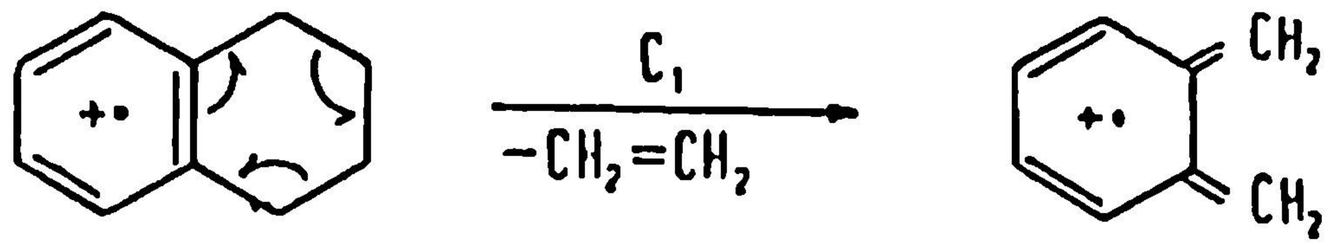


5 k, m/e 104

În cazul izomerilor meta şi para, ionul *k* nu se formează.

Scanned with OKEN Scanner

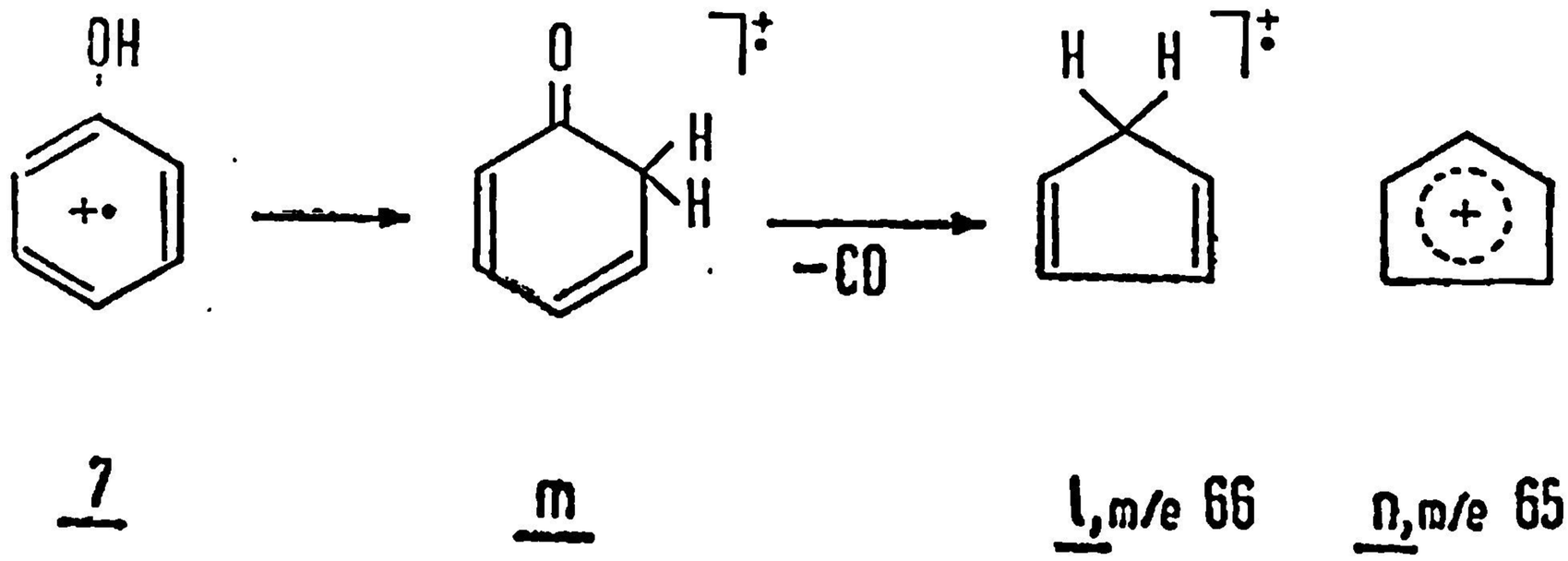
iv) *Retro-Dicls-Alder* (C_1). Un fragment *m/e* 104 (pic de bază) se formează şi din tetralidronaftalină (*6*) printr-o fragmentare C_1.



6 K, m/e 104

3.4.2. Fenoli. Tiofenoli

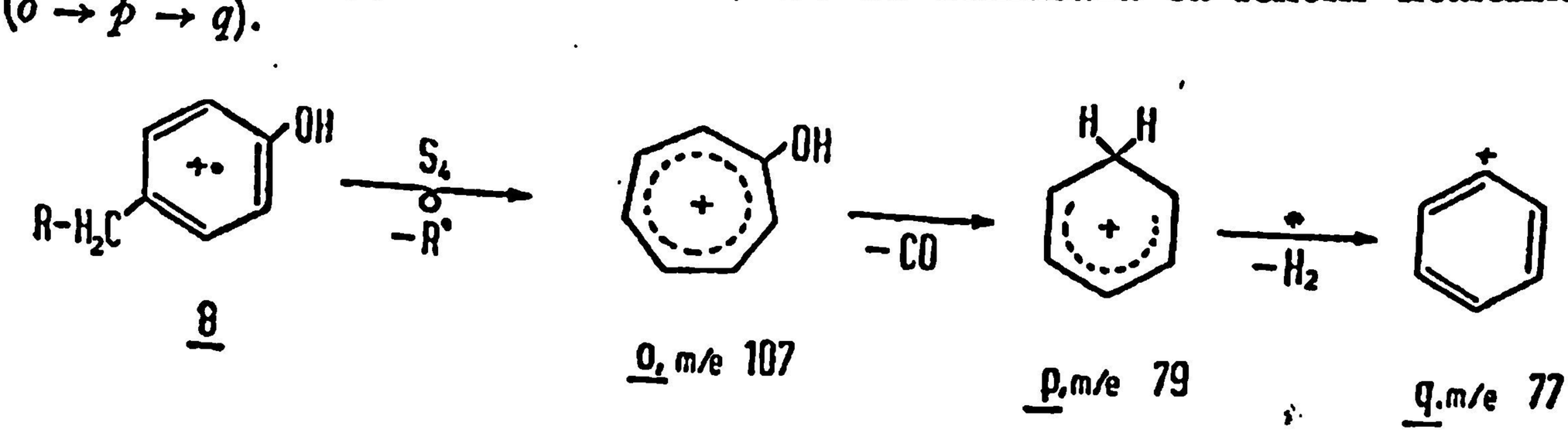
i) Spectrul de masă al fenolului (*7*) conţine, alături de un pic molecular intens, fragmentul $M-CO$ (M—28). Formarea acestui ion (*l*) implică ruperea mai multor legături şi ea a fost raţionalizată ca decurgînd printr-un intermediar ciclohexadienonic (*m*). Forţa motrice a acestei reacţii constă în stabilitatea moleculelor neutre de oxid de carbon eliminate.



7 m l, m/e 66 n, m/e 65

Alături de picul *m/e* 66 e prezent un pic mai puţin intens la *m/e* 65 ($M-HCO$). Înlocuirea hidrogenului fenolic cu deuteriu indică faptul că numai 33% din el e implicat în acest proces; restul hidrogenului provine din ciclu. Acest ion se reprezintă sub forma cationului ciclopentadienil (*n*).

ii) Alchilfenolii (*8*) se comportă analog alchilbenzenilor formînd ionii hidroxitropiliu (*o*) care la rîndul lor se scindează ca fenolii nealchilaţi (*o* → *p* → *q*).

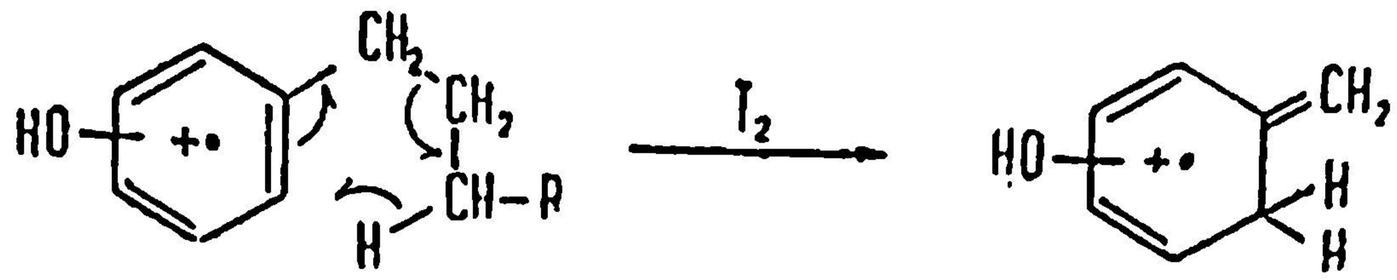


8 o, m/e 107 p, m/e 79 q, m/e 77

Scanned with OKEN Scanner

Acest fapt explică intensitatea deosebit de pronunţată a picurilor $M-1$ în cazul crezolilor (*8*, R=H).

Dacă R e suficient de lung (9) are loc o fragmentare tip T_2 cu formarea ionului *r*, *m/e* 108.



9 r, m/e 108

iii) Eliminarea apei este o reacţie mai puţin importantă ca în cazul alcoolilor. În seria crezolilor intensitatea acestui pic variază în ordinea para < meta < orto.

Tiofenolul se fragmentează analog fenolului cu scindare de CS sau CSH.

3.4.3. Alcooli benzilici

i) Alcoolul benzilic (*10*) prezintă un pic intens la *m/e* 107 ($M-1$) şi unul mai puţin intens la *m/e* 105 ($M-3$) (fig. 3—38). Studiul produşilor deuteraţi a arătat că ionul M—1 se formează prin scindarea unui hidrogen în mod nespecific, din diferite poziţii ale moleculei, în timp ce ionul $M-3$ provine prin pierderea celor 3 atomi de hidrogen ai grupei hidroximetil şi deci nu provine din ionul $M-1$.

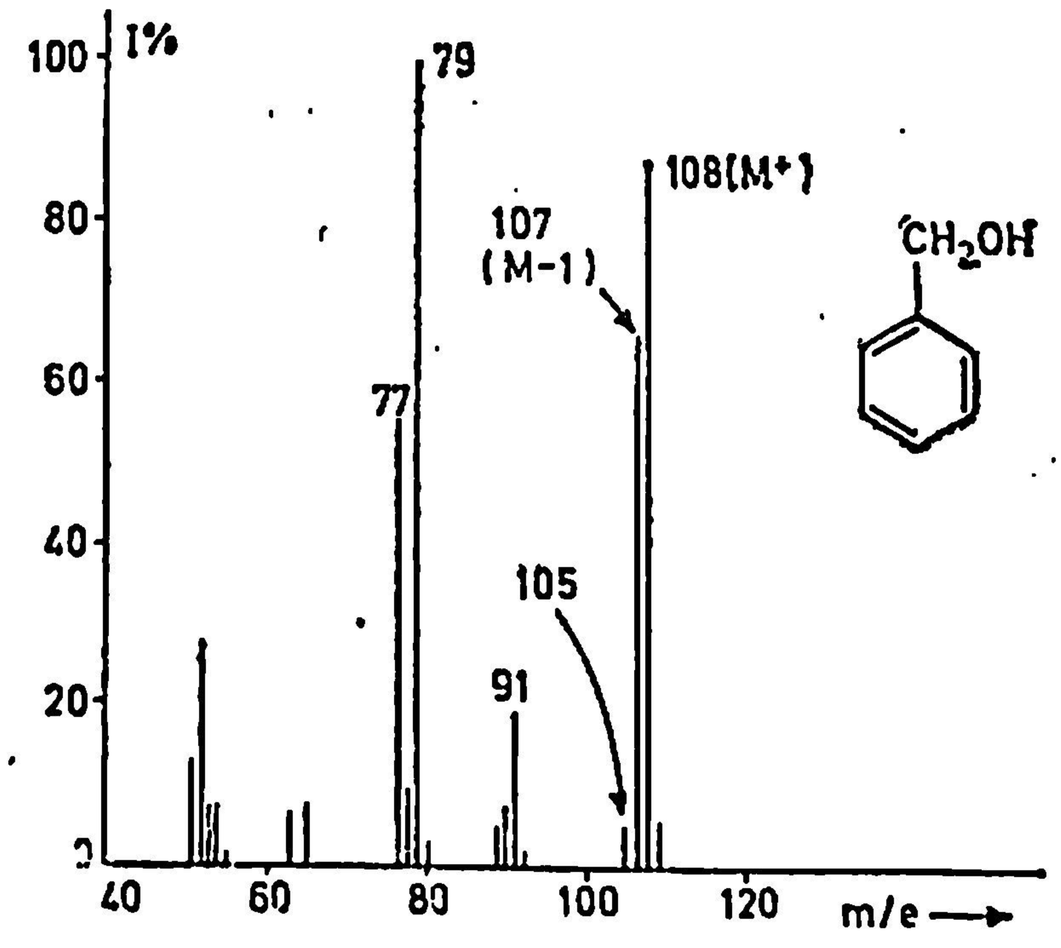
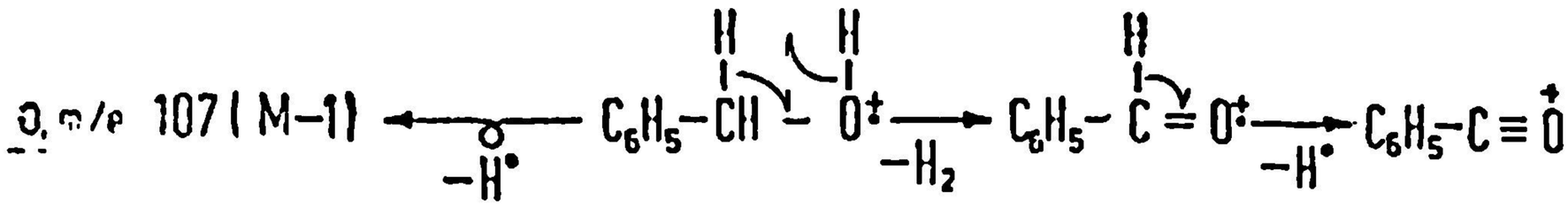


Fig. 3—38. Spectrul de masă al alcoolului benzilic.

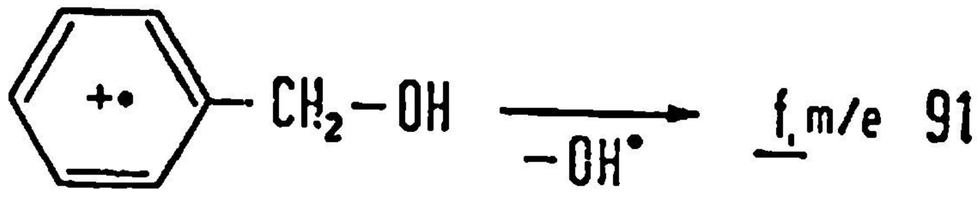
Faptul că ionul $M-1$ se fragmentează în ionii *m/e* 79 şi *m/e* 77, indică în mod cert pentru aceşti ioni structurile *o*, *p* şi respectiv *q*, întîlnite în cazul alchilfenolilor (*8*). Un mod plauzibil de formare a ionilor $M-3$(*s*)



10 *t*, *m/e* 106 *s*, *m/e* 105 (M-31

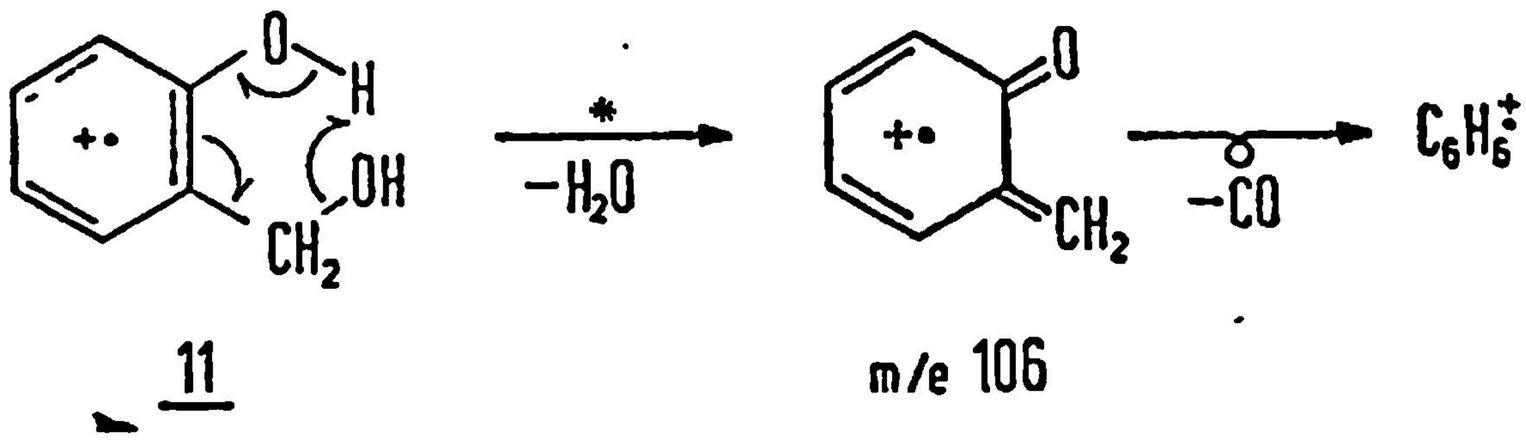
este eliminarea unei molecule de hidrogen din ionul molecular cu formarea ionului de benzaldehidă (*t*), care apoi printr-o scindare α obişnuită elimină un atom liber de hidrogen (*t* → *s*).

ii) Eliminarea unui radical OH (sau a unei molecule H_2O) este un proces mai puţin favorabil ca în cazul alcoolilor alifatici.



10 *f*, *m/e* 91

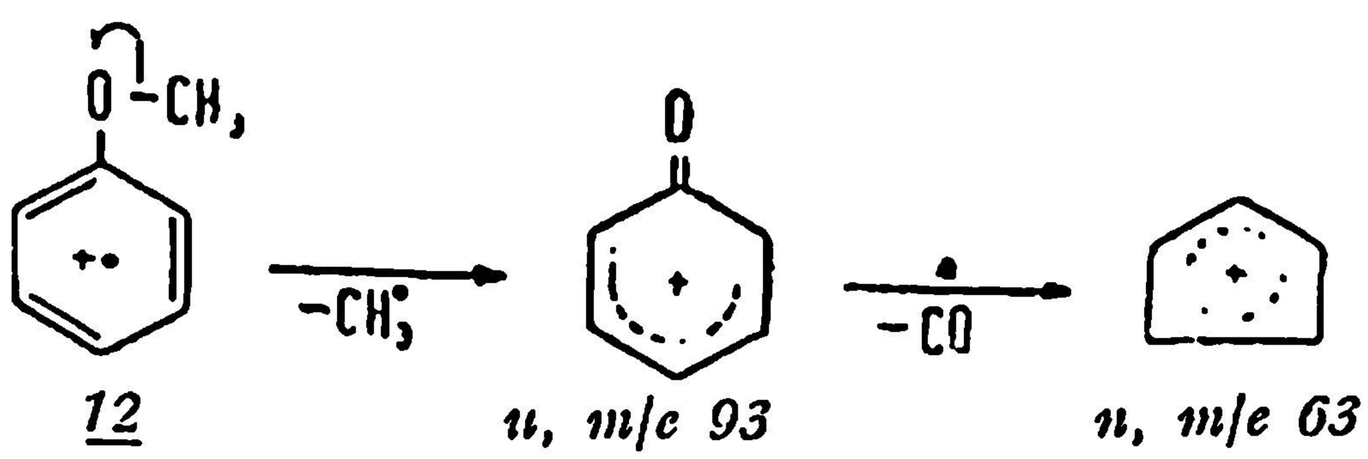
iii) Existenţa unor substituenţi în poziţia orto cauzează fragmentări specifice („efect orto"). Aşa de exemplu scindarea apei din orto-hidroxi-benzil-alcool (*11*) decurge cu mult mai abundent ca din izomerii meta şi para.



11 *m/e* 106

3.4.4. Eteri aromatici

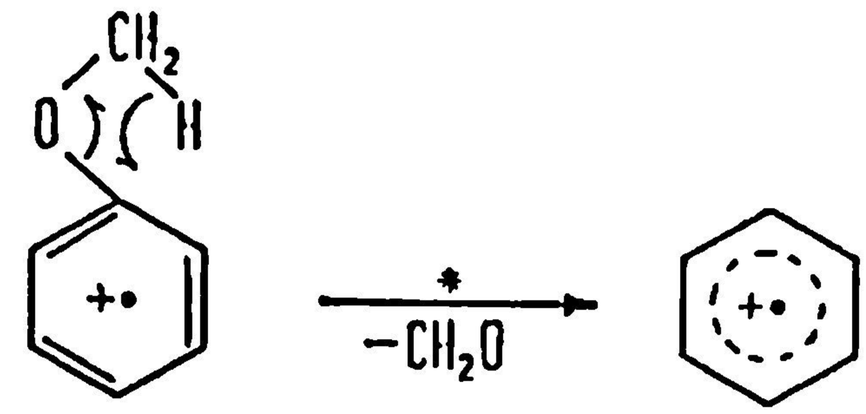
i) Metil-eterii aromatici care nu mai conţin alţi substituenţi în moleculă (de exemplu anisolul (*12*)) scindează mai întîi o grupă metil, apoi oxid de carbon, formînd cationul ciclopentadienil (*12* → *u* → *n*).



12 *u*, *m/e* 93 *n*, *m/e* 63

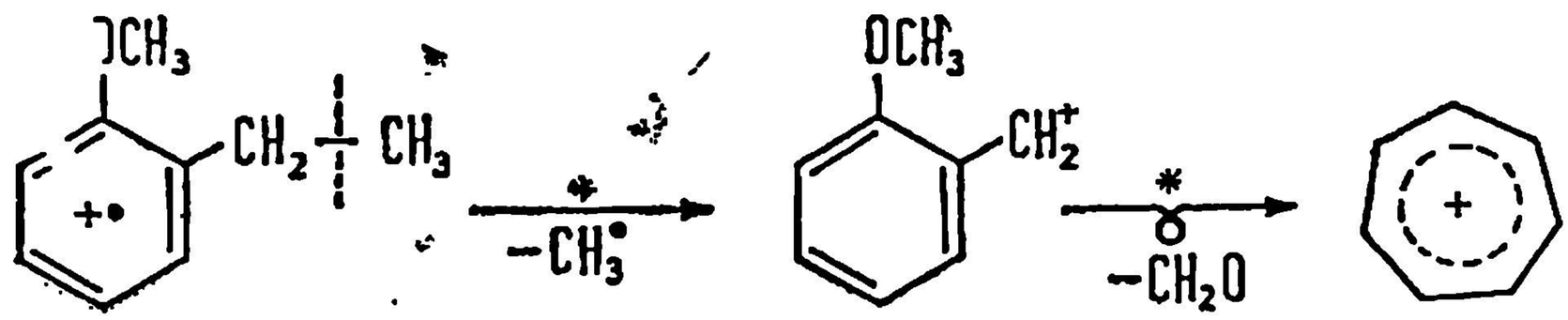
Scanned with OKEN Scanner

ii) A doua posibilitate de fragmentare a anisolului (*12*) constă în scindarea formaldehidei cu formarea benzenului ca radical ion (*v*).



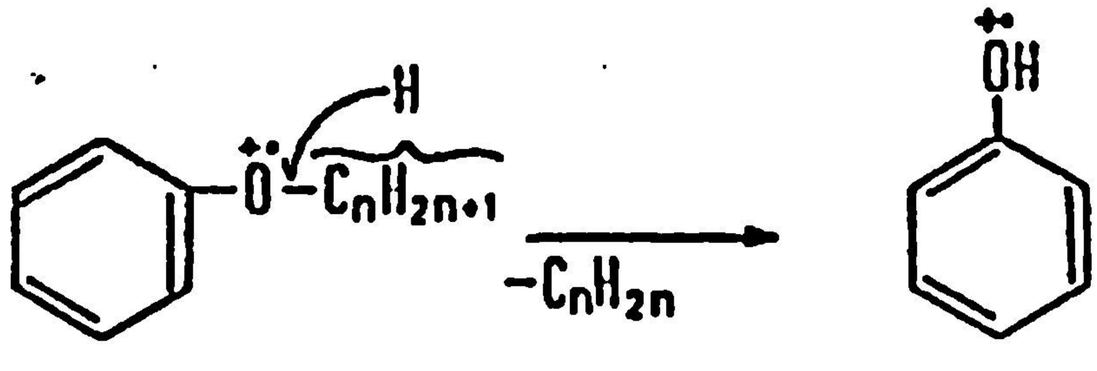
12 V, m/e 78

iii) Prezența în moleculă a unor substituenți cu legături mai labile induce o scindare a ionului molecular la nivelul acestor legături. Așa de exemplu *o*-etil-anisolul (*13*) suferă o scindare tropilică S_4 formînd ionul *x*, *m/e* 121. Abia acest ion elimină formaldehidă, generînd ionul tropiliu *f*, *m/e* 91.



13 x, m/e 121 f, m/e 91

iv) Eterii ce posedă o catenă mai lungă (*14*) elimină olefină în urma unei transpoziții nespecifice a hidrogenului, formînd ionul *j*, *m/e* 94.



14 j, m/e 94

v) Poziția substituenților modifică spectrele eterilor aromatici. Așa de exemplu, spectrele de masă ale 1,2-dimetoxi-benzenului (*15*, fig. 3—39) și 1,3-dimetoxi-benzenului (*16*, fig. 3—40) se deosebesc mult între ele. În

Scanned with OKEN Scanner

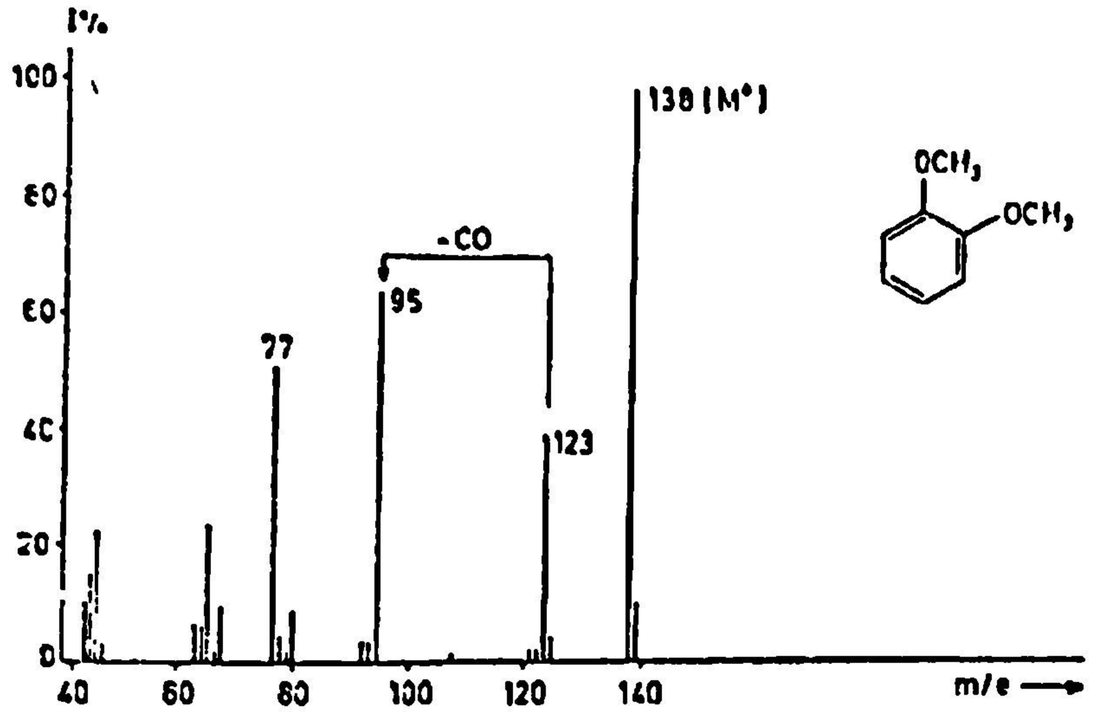


Fig. 3—39. Spectrul de masă al 1,2-dimetoxi-benzenului.

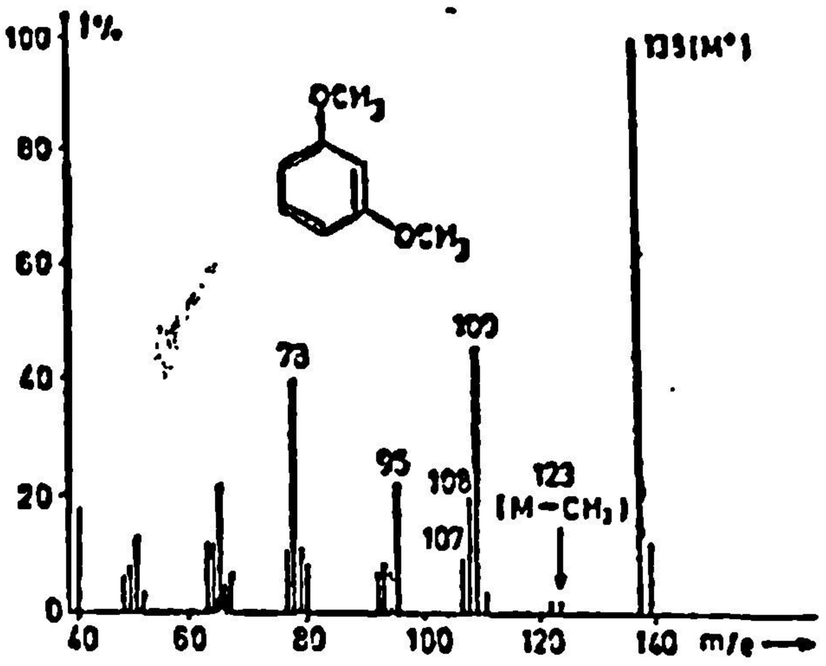
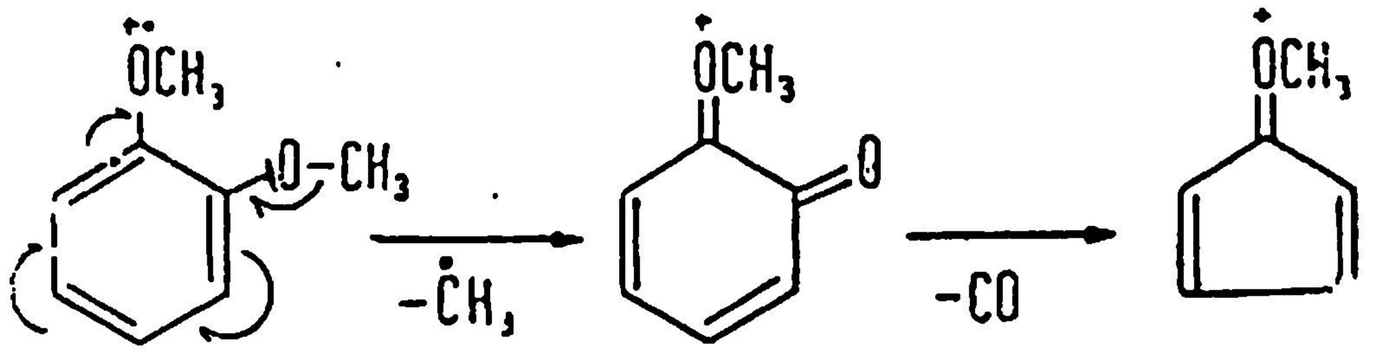


Fig. 3—40. Spectrul de masă al 1,3-dimetoxi-benzenului.

primul caz (*15*), secvența $M^{+\cdot} \rightarrow m/e$ 123 $\rightarrow m/e$ 95 este mult mai pregnantă și poate fi explicată prin formarea ionului oxoniu conjugat *z*, *m/e* 123.

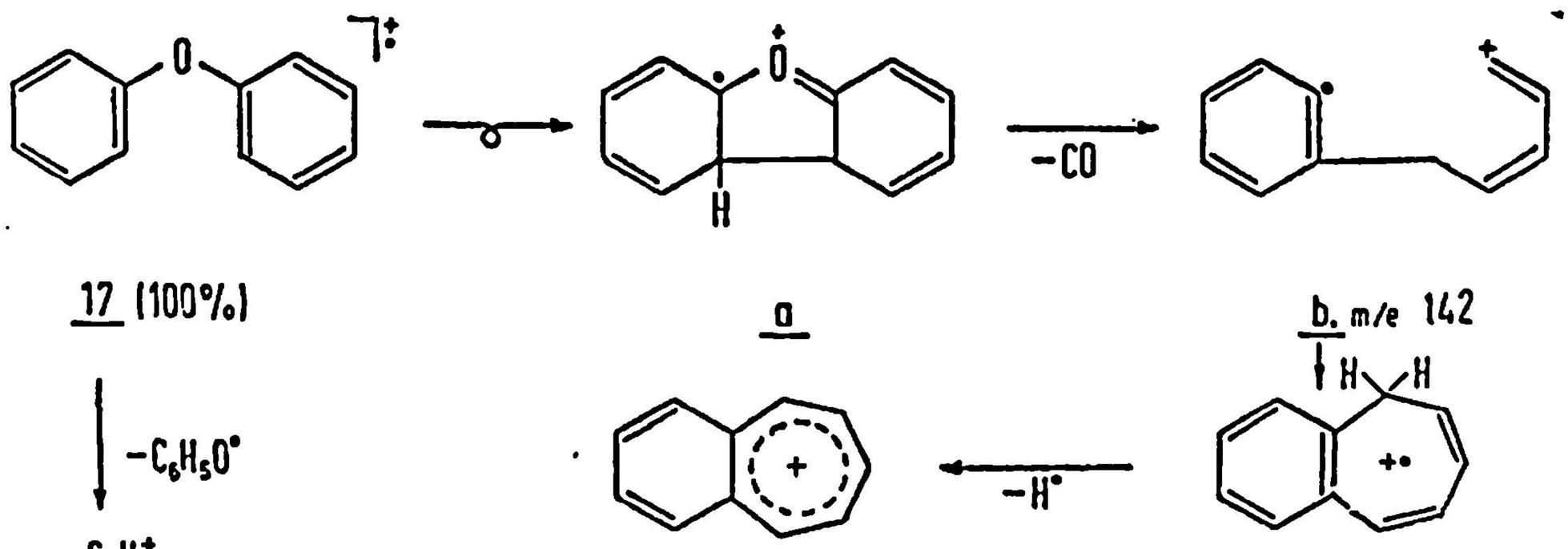


15 *z*, *m/e* 123 *w*, *m/e* 95.

Produsul *16* nu poate forma un ion oxonium conjugat și de aceea fragmentele *m/e* 123 și *m/e* 95 sînt mai puțin intense.

Picurile de la *m/e* 107, *m/e* 108 și *m/e* 109 din fig. 3—40 corespund ionilor $M-CH_3O$, $M-CH_2O$ și $M-CHO$.

vi) Diaril-eterii, ca de exemplu difenil-eterul (*17*) se caracterizează în primul rînd prin scindarea oxidului de carbon într-o transpoziție de schelet redată prin secvența de reacții *17*→*a*→*b*→*c*. Acest din urmă ion poate



17 (100%) a b. m/e 142

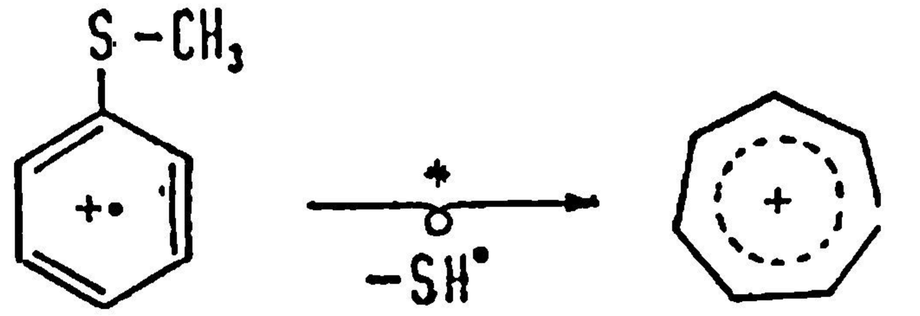
c, m/e 142 (20%) d, m/e 141 (38%) e, m/e 77 (51%)

Scanned with OKEN Scanner

elimina un atom de hidrogen trecînd în forma mai stabilă a unui ion de benzo-tropiliu (*d*, *m/e* 141).

Formarea cationului fenil (*17*→*e*) este o reacţie oarecum aşteptată.

vii) Tiocterii (alchil-fenil-sulfurile) se comportă asemănător analogilor oxigenaţi. Aşa de exemplu tioanisolul *18* scindează CH_3, CS, CH_2S. O fragmentare neîntîlnită în compuşii cu oxigen este scindarea SH cu formarea ionului tropiliu (*18*→*f*).

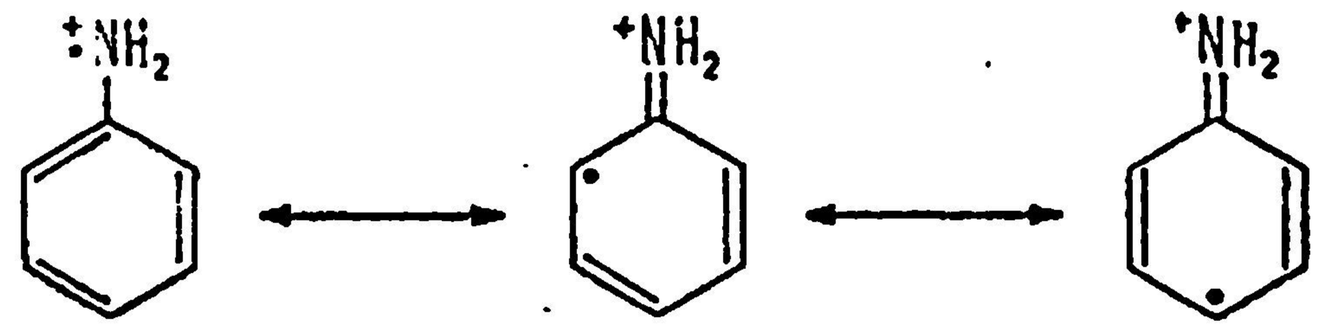


18 *f*, *m/e* 91

3.4.5. Amine aromatice

Comportarea aminelor aromatice sub impactul electronic este foarte asemănătoare fenolilor şi eterilor aromatici.

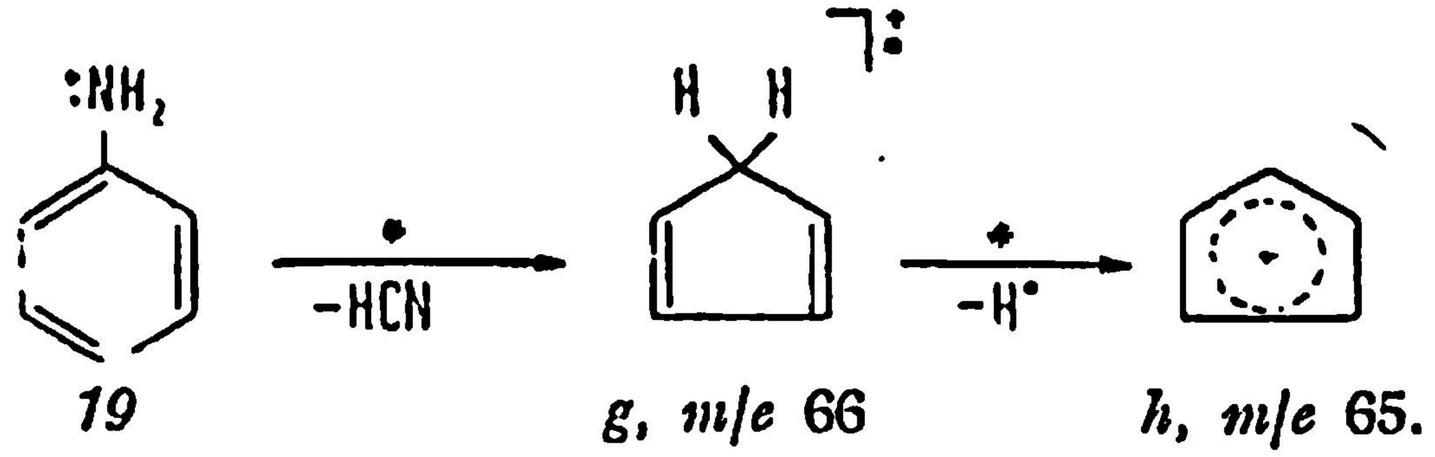
i) Anilina (*19*) prezintă un ion molecular foarte intens (pic de bază) a cărui stabilitate se poate explica prin existenţa mai multor forme stabilizate prin rezonanţă:



19

Ionul molecular e însoţit de un pic $M-1$ de intensitate mai scăzută (11%), format prin scindarea unui hidrogen al grupării aminice.

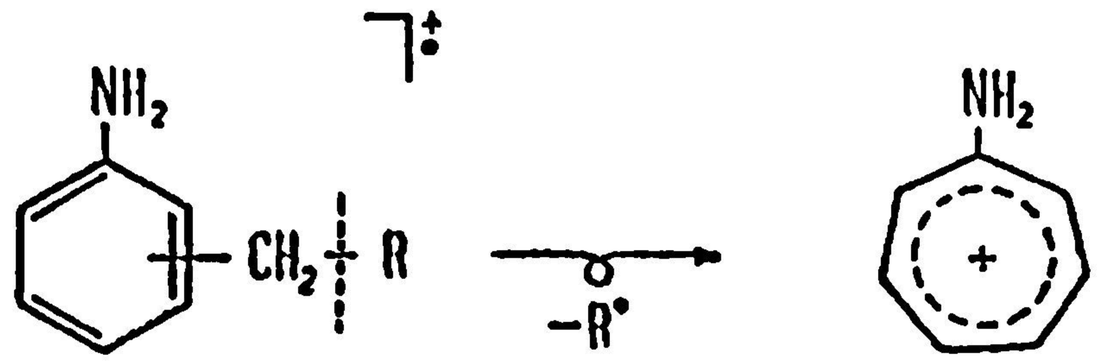
Cel mai important mod de fragmentare constă în eliminarea de HCN într-o singură etapă cu formarea ionului *g*, *m/e* 66, care la rîndul său elimină un proton dînd ionul ciclopentadienil *h*, *m/e* 65.



19 *g*, *m/e* 66 *h*, *m/e* 65.

Scanned with OKEN Scanner

ii) C-Alchilanilinele (*20*) suferă ca proces dominant o scindare tropilică (S_4) cu formarea ionului aminotropiliu *i*, *m/e* 106.



20 i, m/e 106

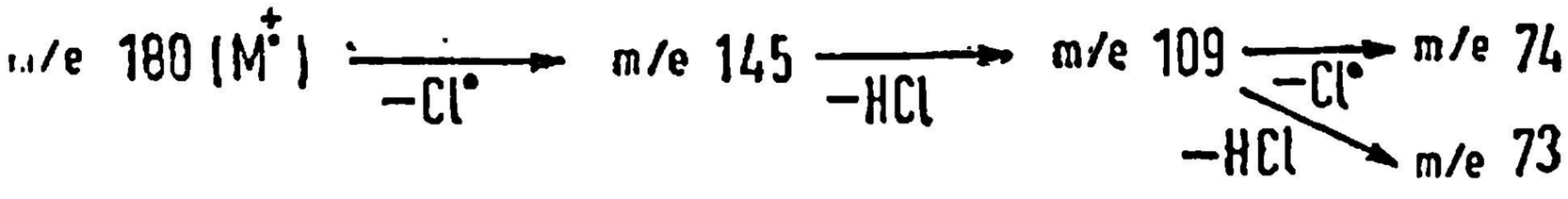
iv) Cei trei izomeri ai metoxianilinei prezintă aceleaşi diferenţe între izomerul meta pe de o parte şi cei orto şi para pe de altă parte ca şi în cazul metoxieterilor (vezi § 3.4.4. *v*).

v) Difenilamina se comportă analog difenil-eterului (*17*).

3.4.6. Compuşi aromatici halogenaţi

Pentru înţelegerea fragmentării compuşilor aromatici halogenaţi este foarte util să se aibă în vedere energiile de legătură C—C, C—H, C—Hal (vezi § 3.2.4.) sau mai bine, energiile de disociere.

i) Compuşii ce au halogenul legat direct de nucleul aromatic prezintă un pic molecular foarte intens. Principalul mod de fragmentare al acestor compuşi (cu excepţia fluorderivaţilor) constă în scindarea atomilor liberi de halogen sau hidracizi, atunci cînd nu mai sînt prezenţi alţi substituenţi. Aşa de exemplu în spectrul de masă (fig. 3—41) al 1,3,5-triclorbenzenului (*22*) principalii ioni se formează în acest mod, după schema:



Compuşii fluoruraţi se comportă diferit, prezentînd fragmentări ce decurg cu transpoziţii de schelet foarte complicate.

ii) Prezenţa altor substituenţi pe nucleul aromatic alături de halogeni, induce alte fragmentări în funcţie de tăria legăturilor existente. Aşa de exemplu, toluenii halogenaţi (*23*) scindează mai degrabă halogen decît hidrogen

Scanned with OKEN Scanner

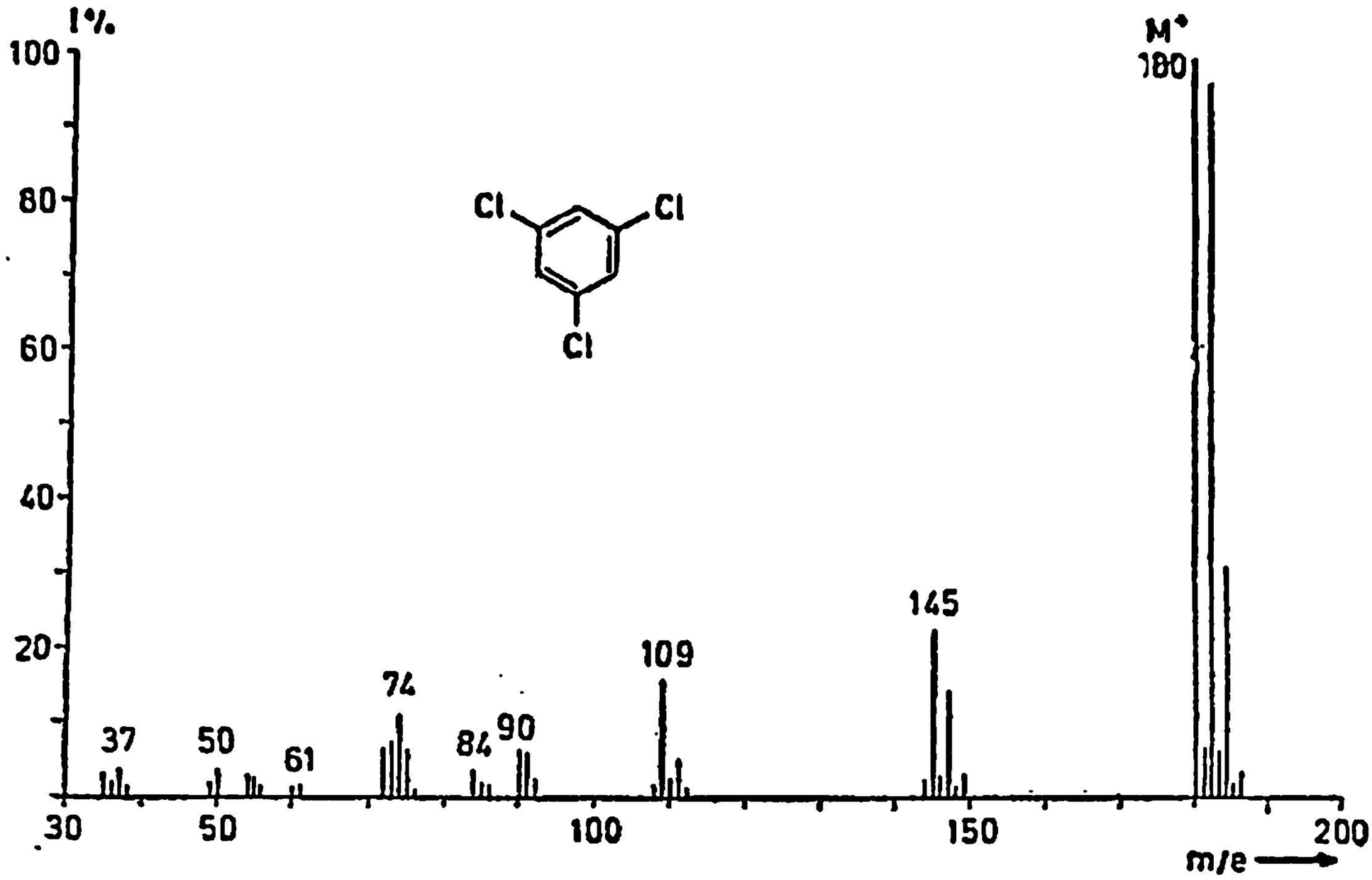
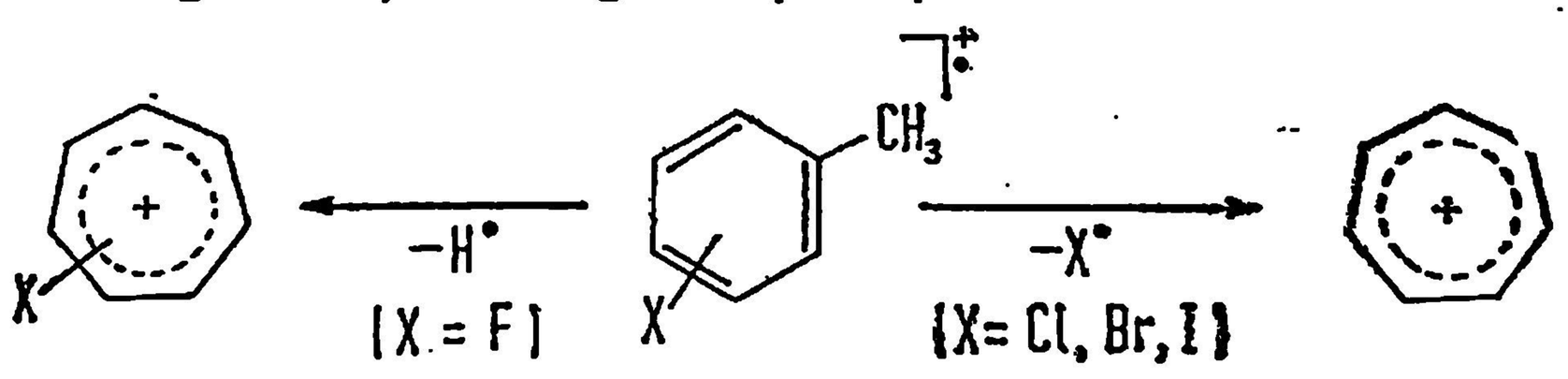


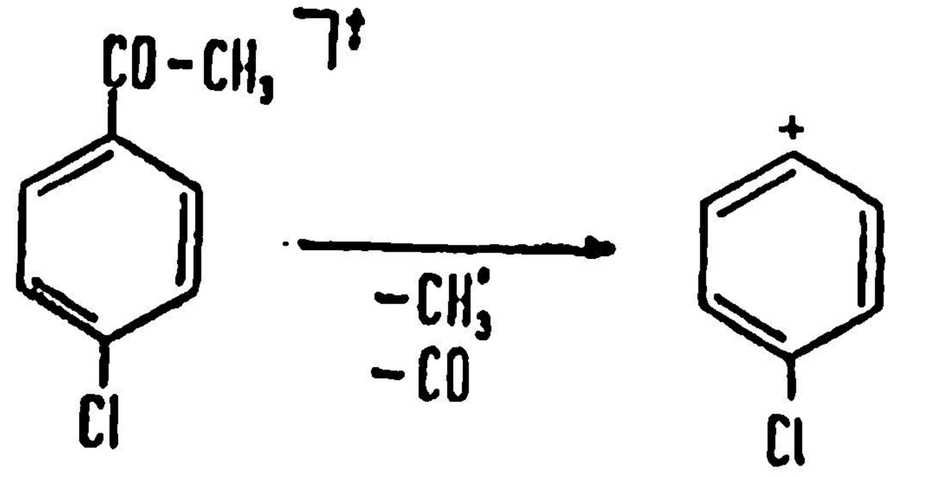
Fig. 3—41. Spectrul de masă al 1,3,5-triclorbenzenului (*22*).

formînd ionul tropiliu *k*, *m/e* 91. Analogii fluoruraţi se comportă invers scindînd de preferinţă hidrogenul (*23*→*l*).



l *23* *k*, m/e 91

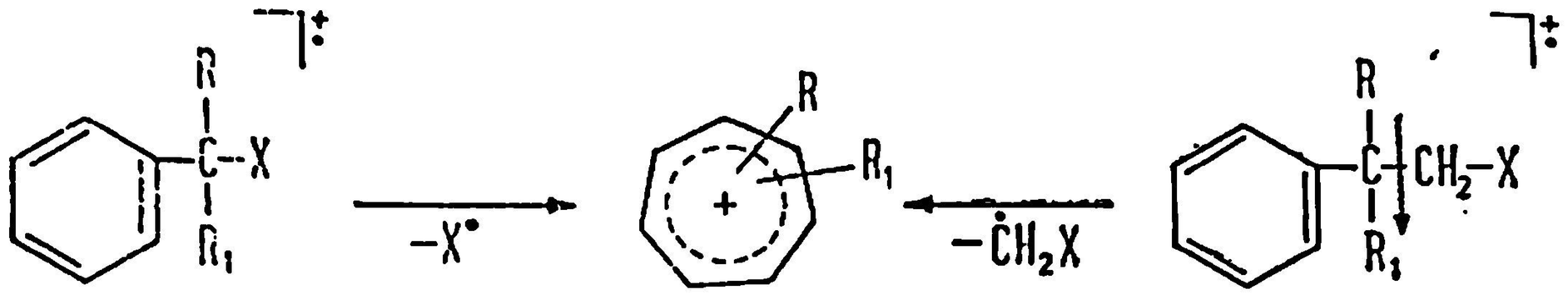
Cloracetofenona (*24*) elimină un radical metil şi CO formînd cationul clorfenil *m*, *m/e* 111.



24 *m*, m/e 111

Scanned with OKEN Scanner

iii) Halogenurile de benzil (*25*) scindează un atom liber de halogen formînd ionii tropiliu, *n* (sau alchil tropiliu R, $R_1 \neq H$)

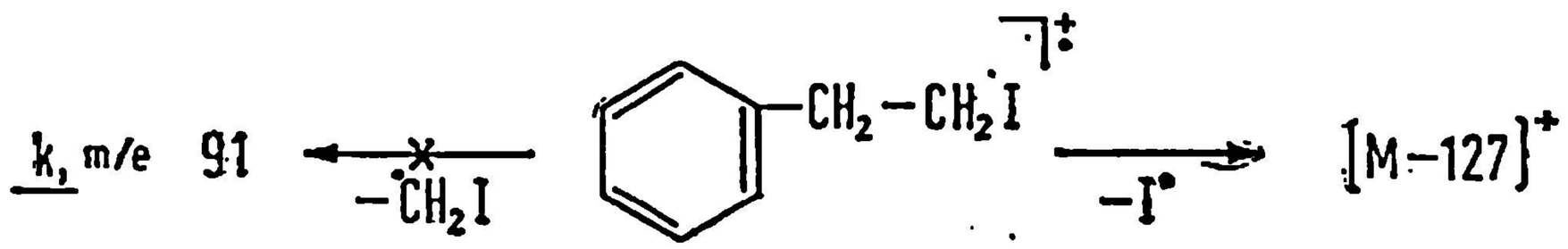


25 — X = Cl, Br, I

n

26 — X = Cl, Br

Aceeaşi ioni se formează şi dacă halogenii sînt situaţi în poziţia β sau γ a catenei (*26*→*n*). Compuşii analogi iodaţi (*27*) fac excepţie. Deoarece legătura C—I din poziţia γ (energia de disociaţie ~50 Kcal/mol) este mai slabă decît legătura C—C benzilică (~ 63 Kcal/mol) este preferată scindarea unui atom liber de iod (*27*→*o*) în locul unei scindări tropilice (*27*→*k*).

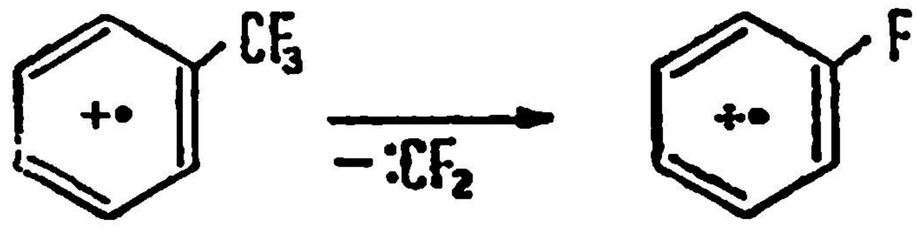


k, m/e 91

27

o

Trifluormetil-benzenul (*28*) suferă o transpoziţie a unui atom de fluor în nucleul aromatic cu eliminare de difluormetilen.



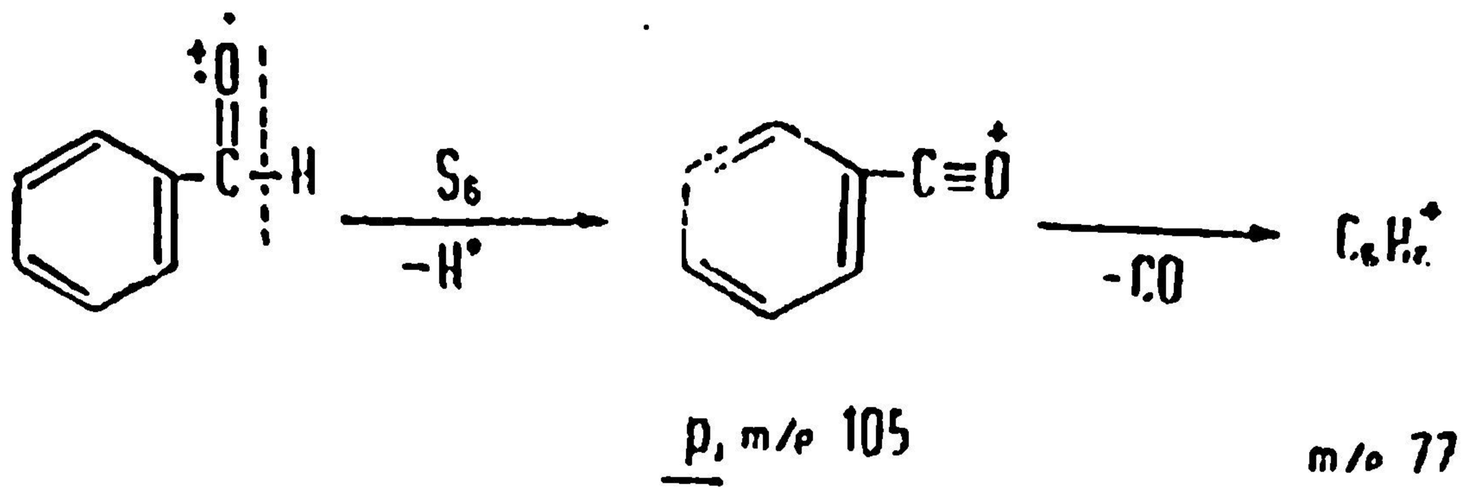
28

m/e 96

3.4.7. Aldehide aromatice

i) *Ioni M*—1. Aldehidele aromatice ca benzaldehida, naftaldehida şi analogii lor metilaţi scindează un atom de hidrogen (scindare α, tip S_i) formînd ionul benzoil (*p*, *m/e* 105) care la rîndul său trece în cationul fenil (*m/e* 77) prin eliminare de CO.

Scanned with OKEN Scanner



ii) *Ioni M—28.* Scindarea oxidului de carbon este o fragmentare secundară a ionului molecular. Derivaţii metilaţi scindează ·CHO cu formarea ionilor tropiliu.

3.4.8. Cetone aromatice

i) Alchil-aril-cetonele (*29*) suferă ca fragmentare dominantă scindarea α, S_6 cu formarea cationului benzoil *p*, *m/e* 105. Aşa de exemplu, spectrul de masă (fig. 3—42) al acetofenonei (*29*, $R=CH_3$) prezintă picul de bază la *m/e* 105.

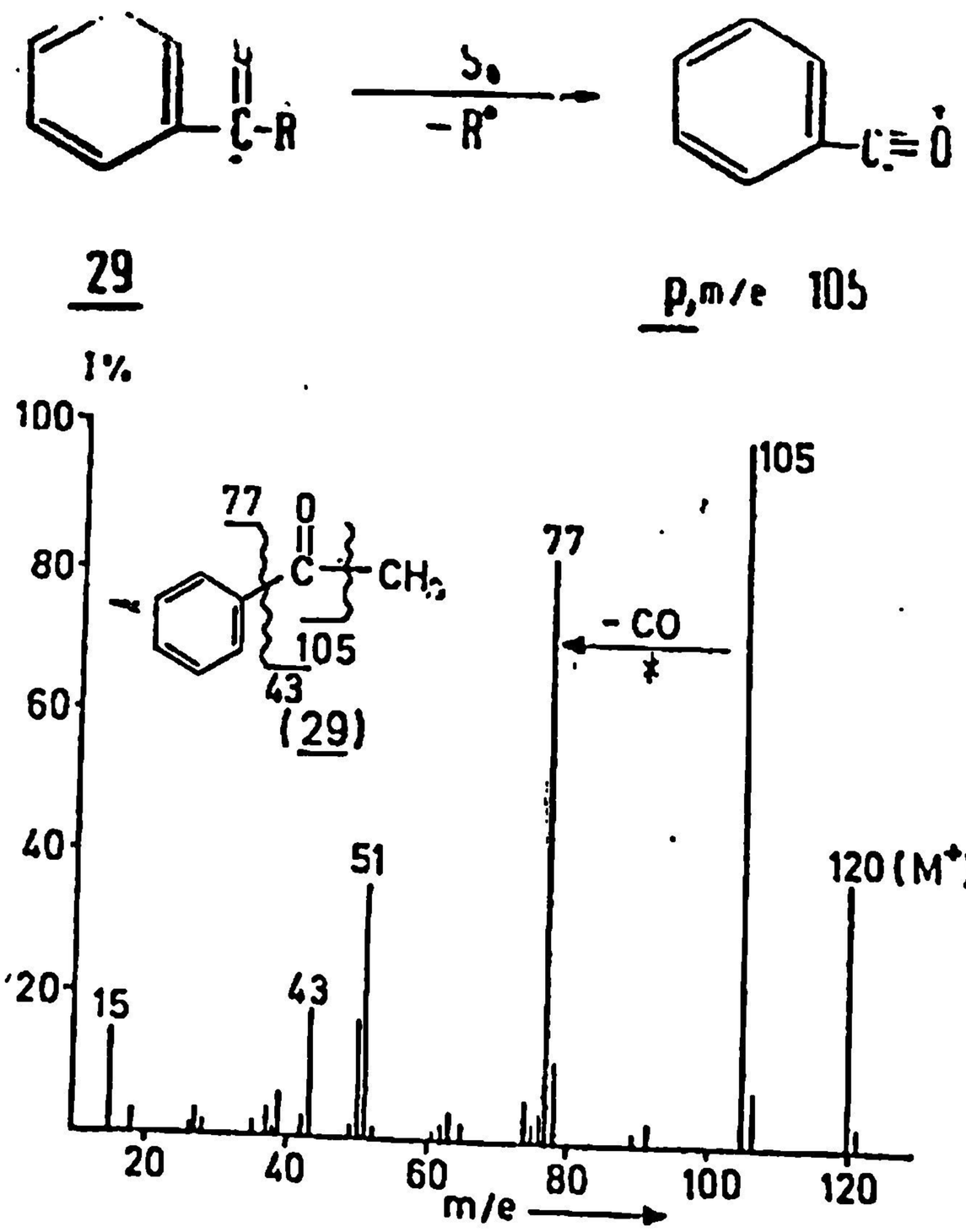
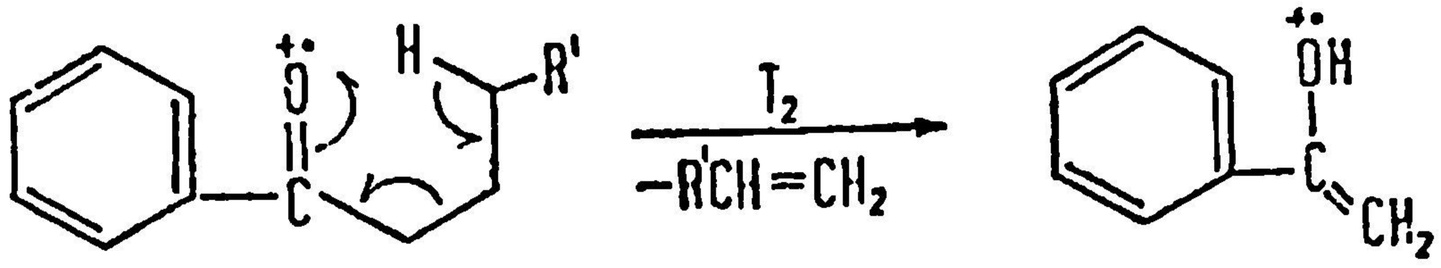


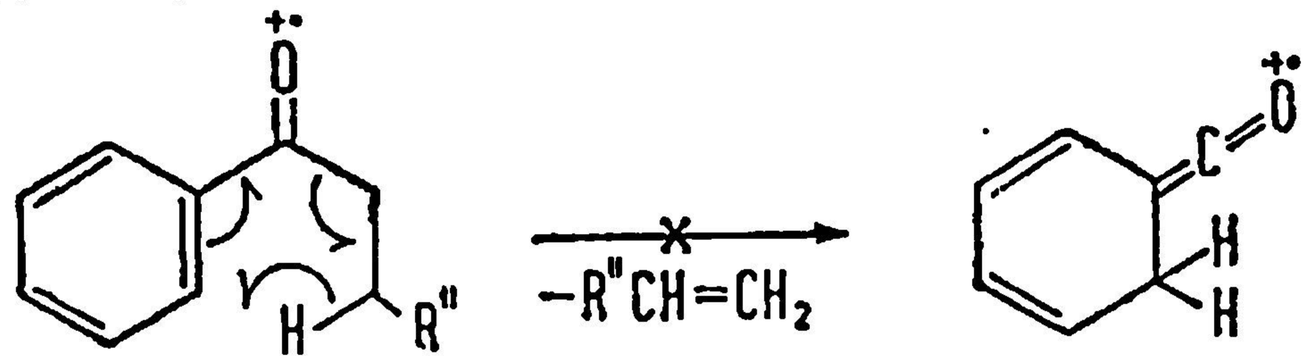
Fig. 3—42. Spectrul de masă al acetofenonei.

ii) *Transpoziţia McLafferty*. Dacă *R* din cetona *29* posedă un hidrogen în γ (*30*) are loc o transpoziţie McLafferty ca în cetonele alifatice (*30*→*q*) cu formarea unui ion *q*, *m/e* 120.



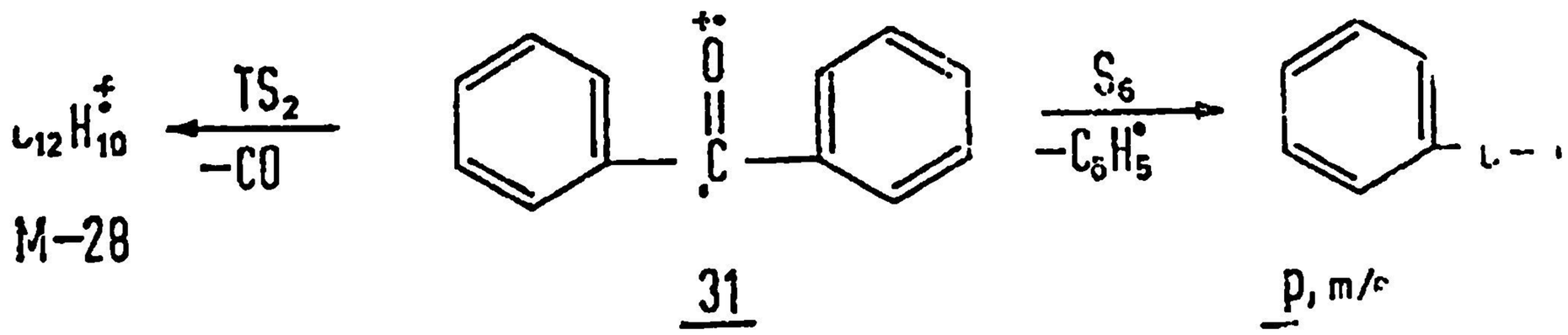
30 q, m/e 120

De menţionat, că o transpoziţie McLafferty posibilă, cu implicarea nucleului aromatic (*30*→*r*), n-a fost observată.



30 r, m/e 106

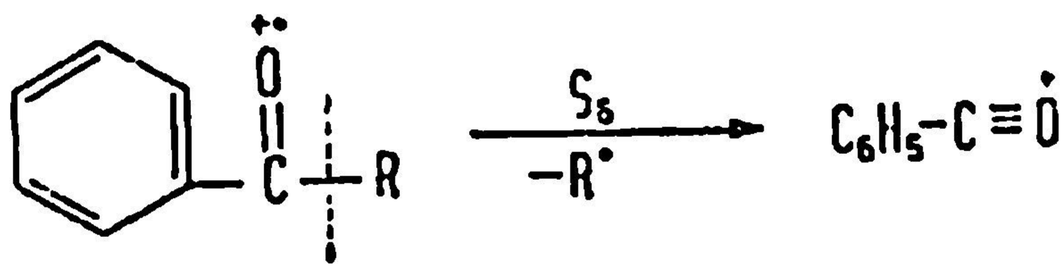
iii) Benzofenonele *31* prezintă, pe lîngă o scindare S_6 cu formarea ionilor benzoil, şi o transpoziţie de schelet TS_2 cu eliminarea oxidului de carbon.



31 p, m/e

3.4.9. Acizi aromatici şi derivaţi ai acestora

i) *Scindare* α, S_6. Atît acizii aromatici monocarboxilici (*32*, *R*=H) cît şi derivaţii funcţionali ai acestora (esteri *32*, *R*=alchil; amide *32*, *R*=*N*(*R'*)$_2$) prezintă o mare tendinţă de formare a ionului benzoil *p*, *m/e* 105.

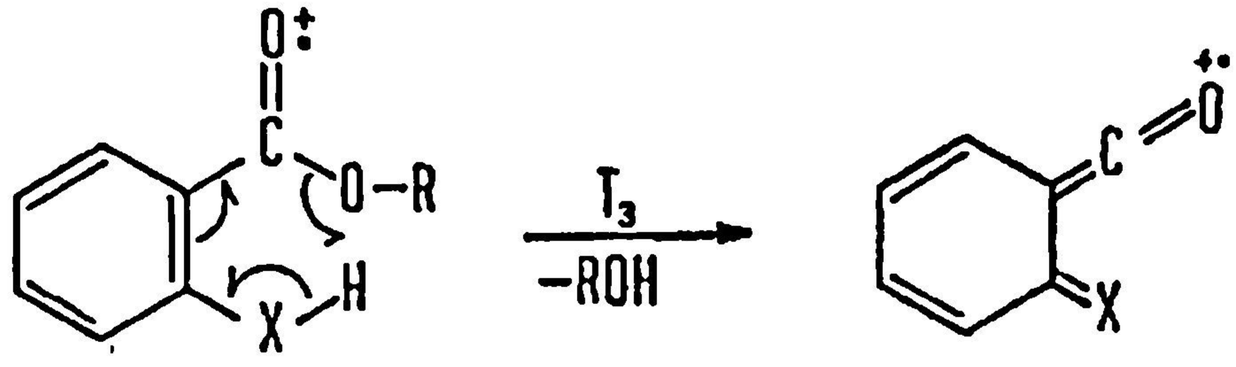


32 p, m/e 105

Scanned with OKEN Scanner

ii) *Transpoziţii* T_2 şi DT_1. Esterii acidului benzoic cu alcoolii superiori suferă transpoziţii de tip T_2 şi DT_1 ca şi esterii acizilor alifatici (§ 3.3.4).

iii) *„Efecte orto"*, T_3. Dacă în poziţia orto a unui acid sau a unui ester *33* se găseşte un substituent XH (X=CH_2, O, NH), fragmentul $[M-OR]^+$ este însoţit de un pic *s*, $[M-ROH]^+$.



33 (R=H, Alchil) (X=CH_2, O, NH)

s. M–ROH

(Vezi un exemplu în fig. 2—15).

3.4.10. Chinone

i) O fragmentare caracteristică benzo- şi naftochinonelor este eliminarea în trepte a două molecule de oxid de carbon. În cazul benzochinonei (*34*) aceste picuri (*t*, *m/e* 80 şi respectiv *u*, *m/e* 52) au intensităţi moderate (fig. 3—43),

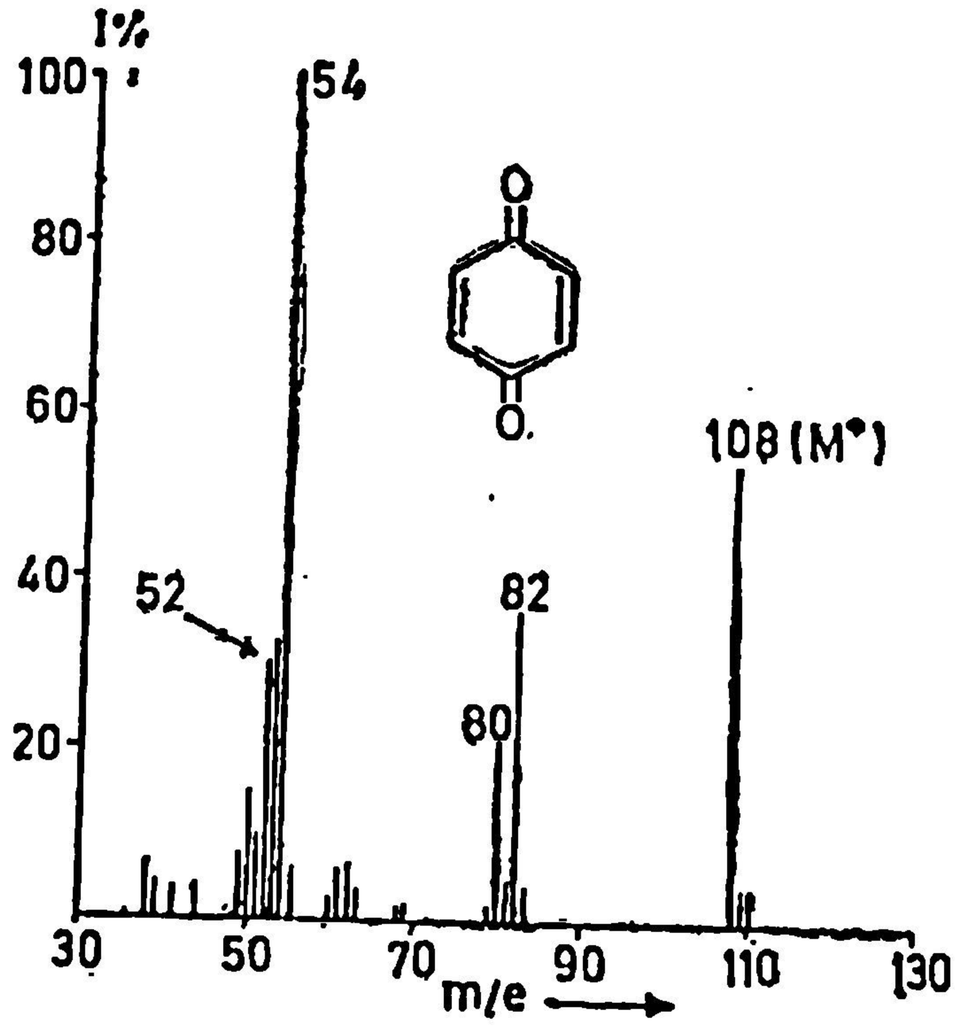
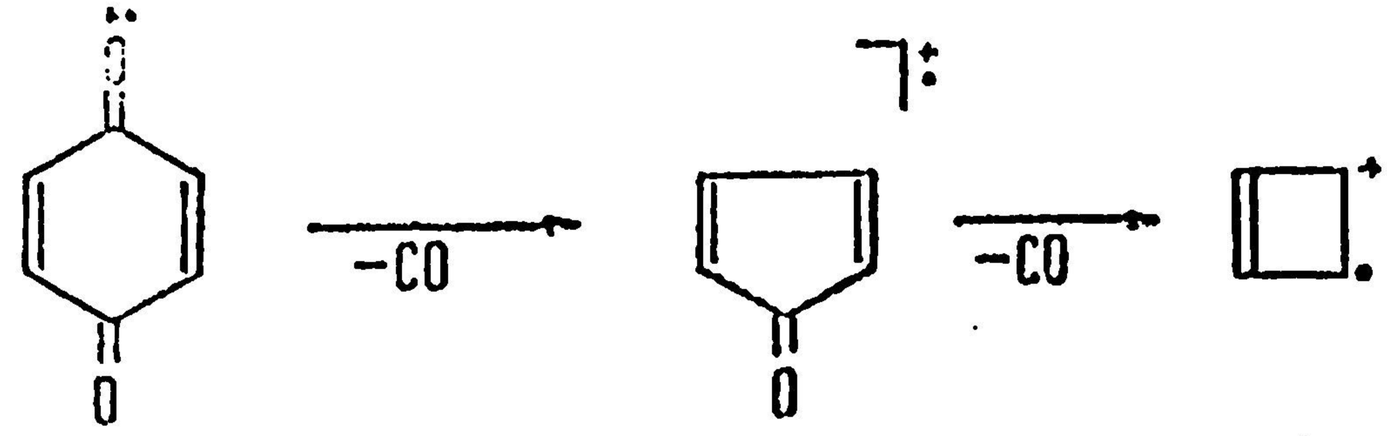


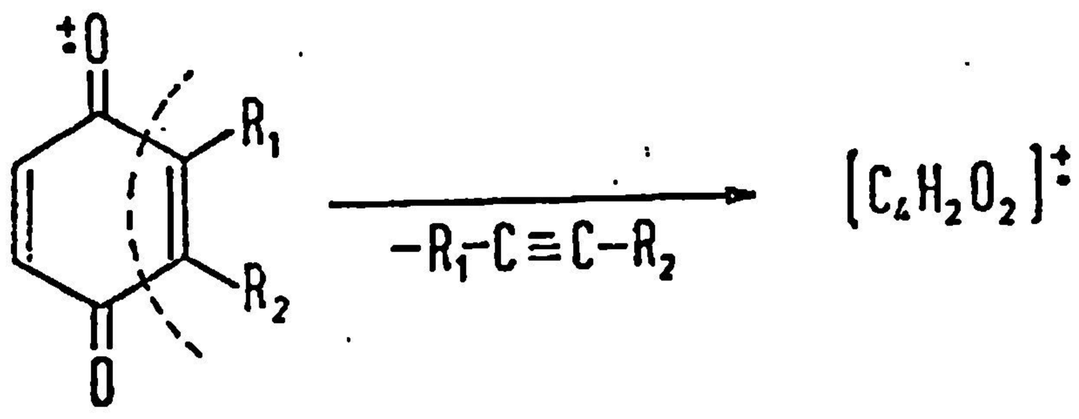
Fig. 3—43. Spectrul de masă al benzochinonei.

Scanned with OKEN Scanner



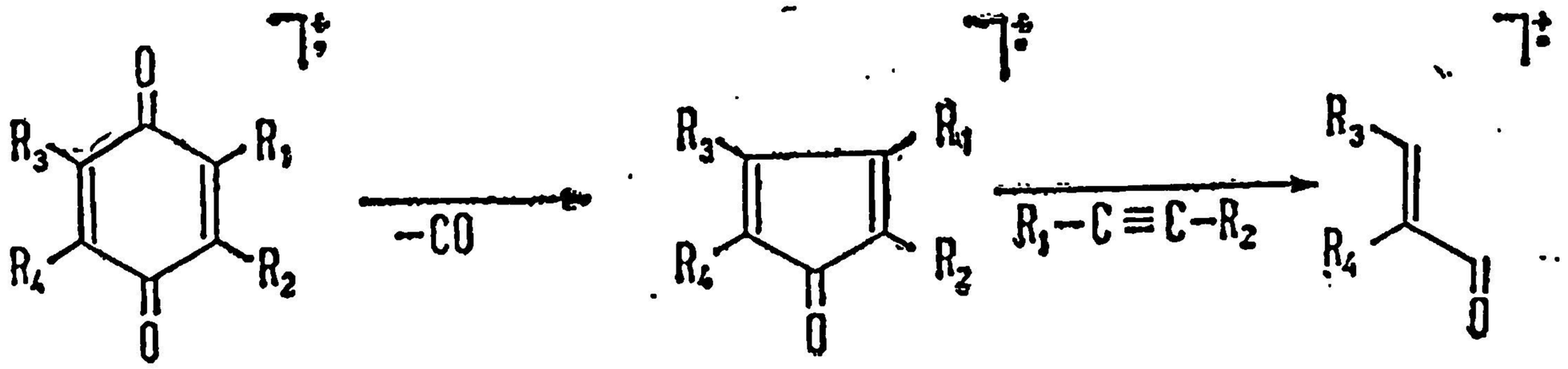
34 *t, m/e* 80 *u, m/e* 52

ii) Eliminarea acetilenei este o altă fragmentare caracteristică (*35→v*, $R_1=R_2=H$). Acest proces decurge mai ușor cînd substituenții R_1 și R_2 sînt grupe alchil.



35 v, m/e 82

iii) Al treilea mod de fragmentare, deosebit de important, constă în eliminarea acetilenei sau alchilacetilenei din ionul M—CO cu formarea ionului *x*, care în cazul particular $R_3=R_4=H$ are masa 54. (vezi fig. 3—43).



36 M-CO X

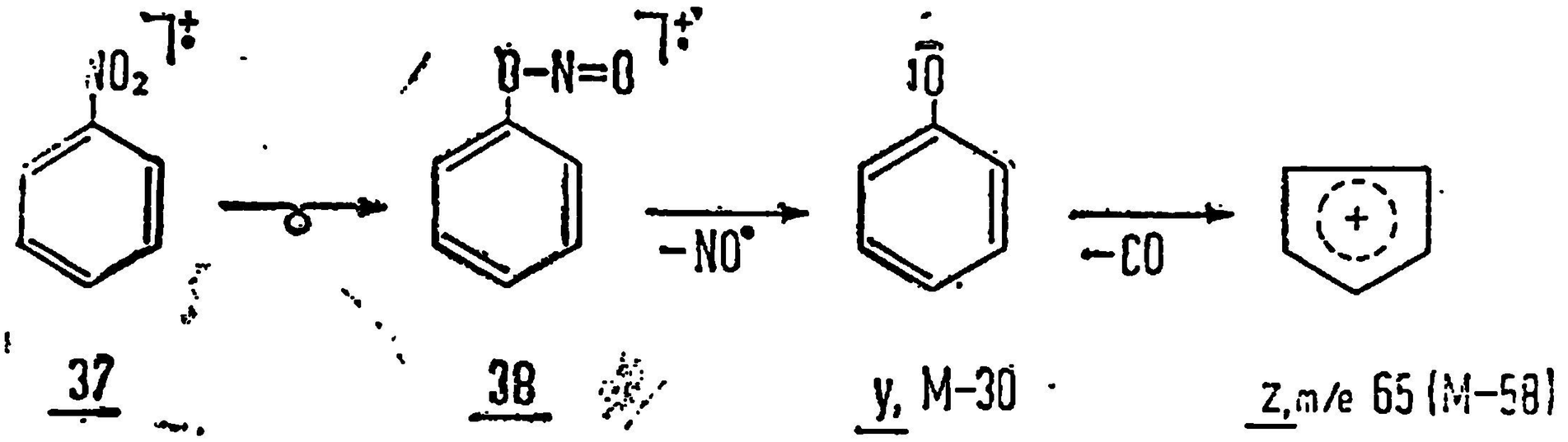
Dacă radicalii R_1—R_4 sînt diferiți între ei, se elimină de preferință acetilena cu cei mai mari radicali.

Scanned with OKEN Scanner

3.4.11. Nitroderivaţi aromatici

i) În absenţa altor substituenţi, pricipala fragmentare constă în eliminarea grupei nitro. Aşa de exemplu, în spectrul de masă al nitrobenzenului (*37*) picul de bază corespunde cationului fenil (*m/e* 77).

ii) Caracteristic nitroderivaţilor aromatici este picul $M-30$. Formarea ionului corespunzător în cazul nitrobenzenului decurge foarte probabil, printr-o transpoziţie a ionului molecular *37* la un ester al acidului azotos *38* din care apoi se scindează NO. Fragmentarea ulterioară a ionului *y* ($M-30$) astfel format, decurge ca şi în cazul fenolilor cu eliminare de CO. Apare astfel alt pic caracteristic *z*, *m/e* 65 (în cazul general $M-58$)



iii) Picul $M-16$, format prin scindarea oxigenului, deşi e puţin intens este tipic nitroderivaţilor.

iv). Deosebit de pregnant apare „efectul orto" în compararea spectrelor para (*39*) şi orto-nitrotoluenului (*40*) (fig. 3—44).

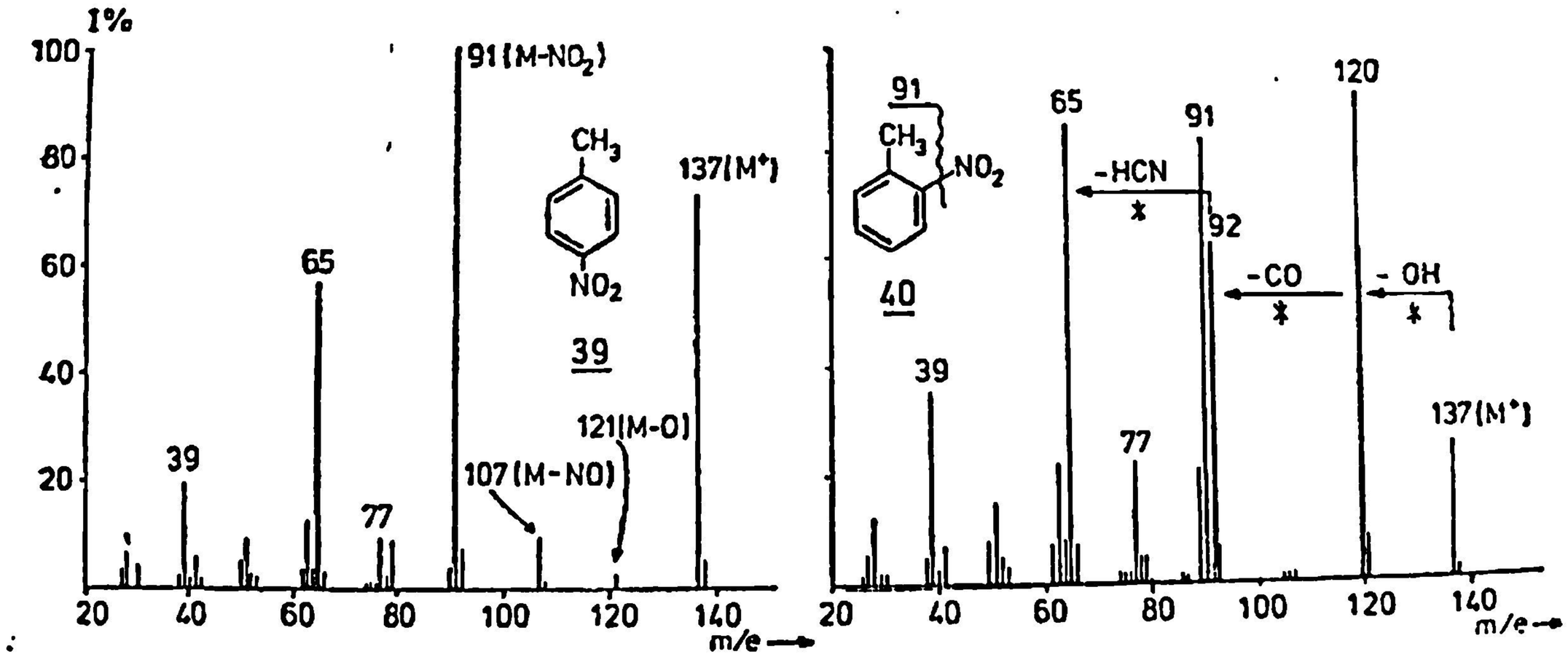
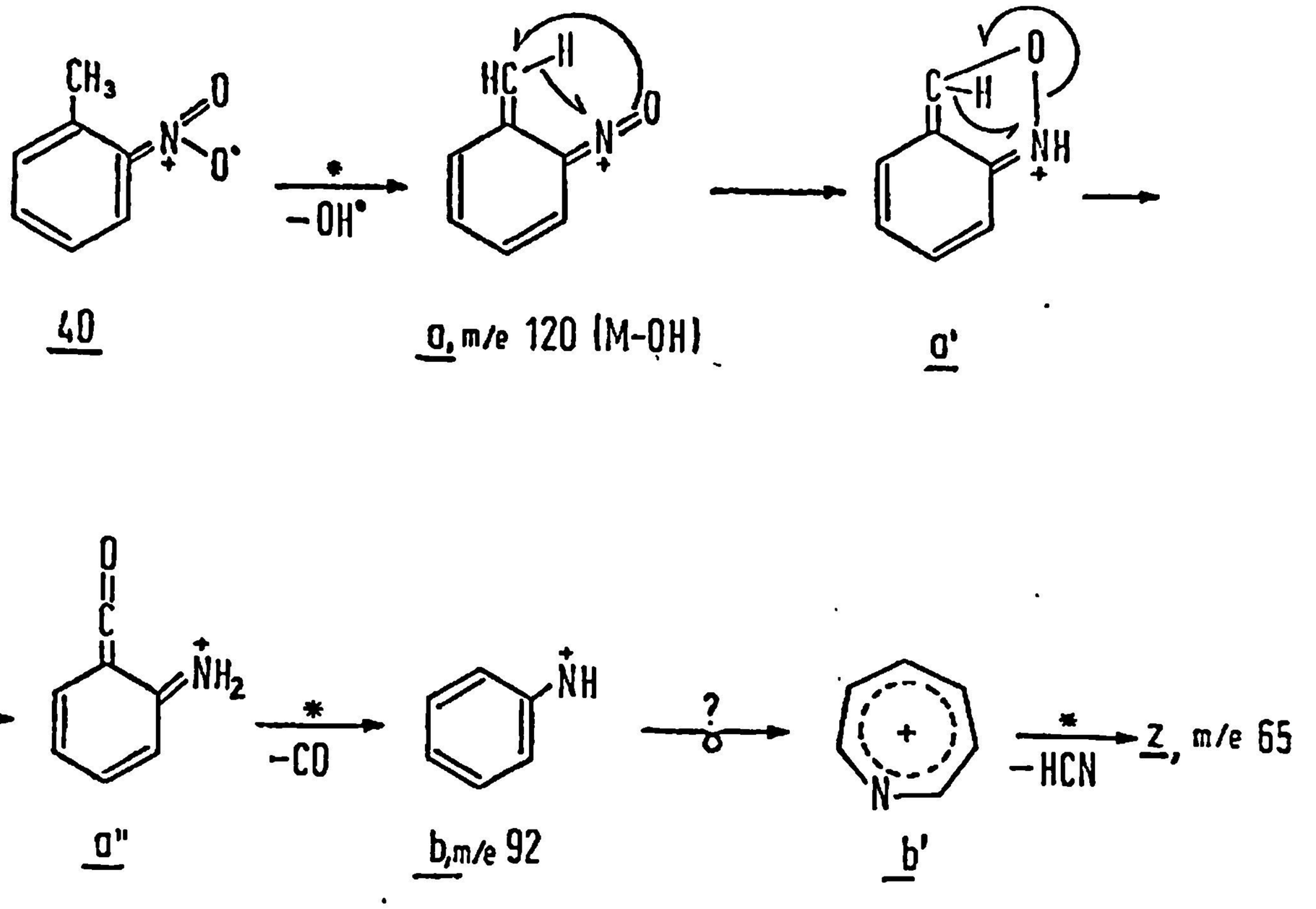


Fig. 3—44. Spectrul de masă al *p*-nitrotoluenului şi *o*-nitrotoluenului.

Scanned with OKEN Scanner

În timp ce în primul caz comportarea este cea tipică (prezența picurilor $M-O$, $M-NO$, $M-NO_2$), în cazul orto-derivatului *40* apar fragmente noi ($M-OH$, *m/e* 120) și ($M-OH-CO$, *m/e* 92), raționalizate prin „efecte orto" în sensul $40 \rightarrow a \rightarrow a' \rightarrow a'' \rightarrow b \rightarrow b'$.



40 a, m/e 120 (M-OH) a' a'' b, m/e 92 b'

Orto-nitroanilina scindează de asemenea OH printr-un mecanism T_3.

3.4.12. Azo-derivați aromatici

Azo-derivații aromatici (*41*) sînt izobari cu diaril-cetonele (CO înlocuit cu N_2) și dau în principiu aceleași spectre de masă. Ionii mai importanți sînt obținuți prin următoarele fragmentări:

i) *Scindarea de* N_2 are loc ca urmare a unei transpoziții de schelet, constituind reacția analoagă cu scindarea CO din diaril-cetone.

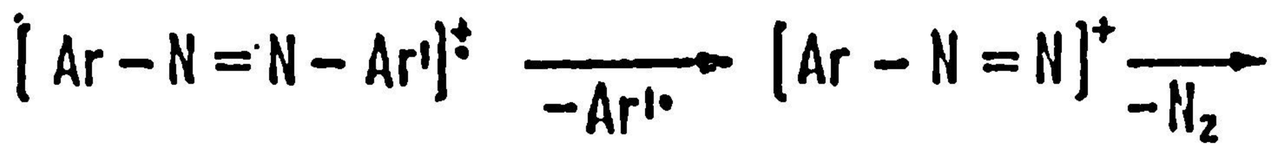
$$[Ar-N=N-Ar']^{\cdot+} \xrightarrow[-N_2]{} [Ar-Ar']^{\cdot+}$$

41

Prezența unor substituenți ce posedă fragmentări proprii cauzează o scădere în importanță a acestei fragmentări.

Scanned with OKEN Scanner

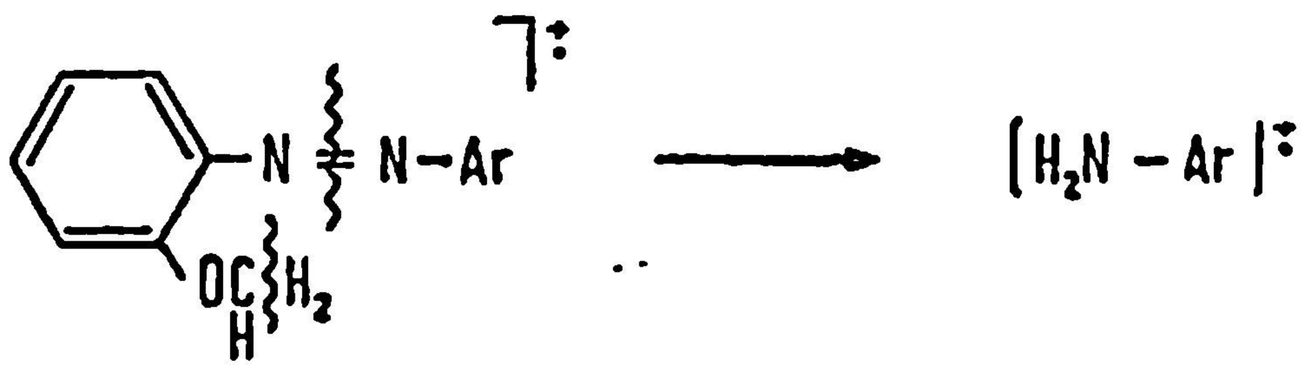
ii) Prin scindarea unei legături C—N se formează ioni de diazoniu (*c*) izobari cu ionii benzoil.



41 c

Spre deosebire de cetone, unde ionii benzoil generează picuri de bază, în cazul azo-derivaţilor aceşti ioni sînt mai puţin abundenţi.

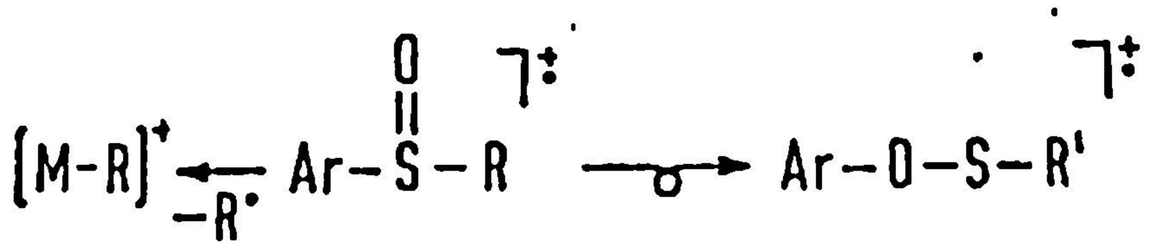
iii) Prezenţa unei grupe metoxil în orto (*42*) duce la formarea unui ion intens de amină aromatică (*d*) printr-un mecanism complex, implicînd transferul a doi atomi de hidrogen ai grupei metil spre atomul de azot legat de celălalt nucleu aromatic.



42 d

3.4.13. Sulfoxizi, sulfone şi sulfonamide aromatice

i) Alchil-aril-sulfoxizii (*43*) se caracterizează, pe lîngă scindarea grupei alchil (*43→e*), printr-o transpoziţie de schelet de tipul TS_1 a ionului



e 43 f

molecular constînd în migrarea grupei aril de la sulf la oxigen (*43→f*). Această transpoziţie a fost observată constatîndu-se că atît ionul molecular cît şi ionul $M-CH_3$ elimină CO, deşi nu conţin legături C—O în moleculă. Fig. 3—45 ilustrează fragmentarea metil-fenil-sulfoxidului (*44*), de unde

Scanned with OKEN Scanner

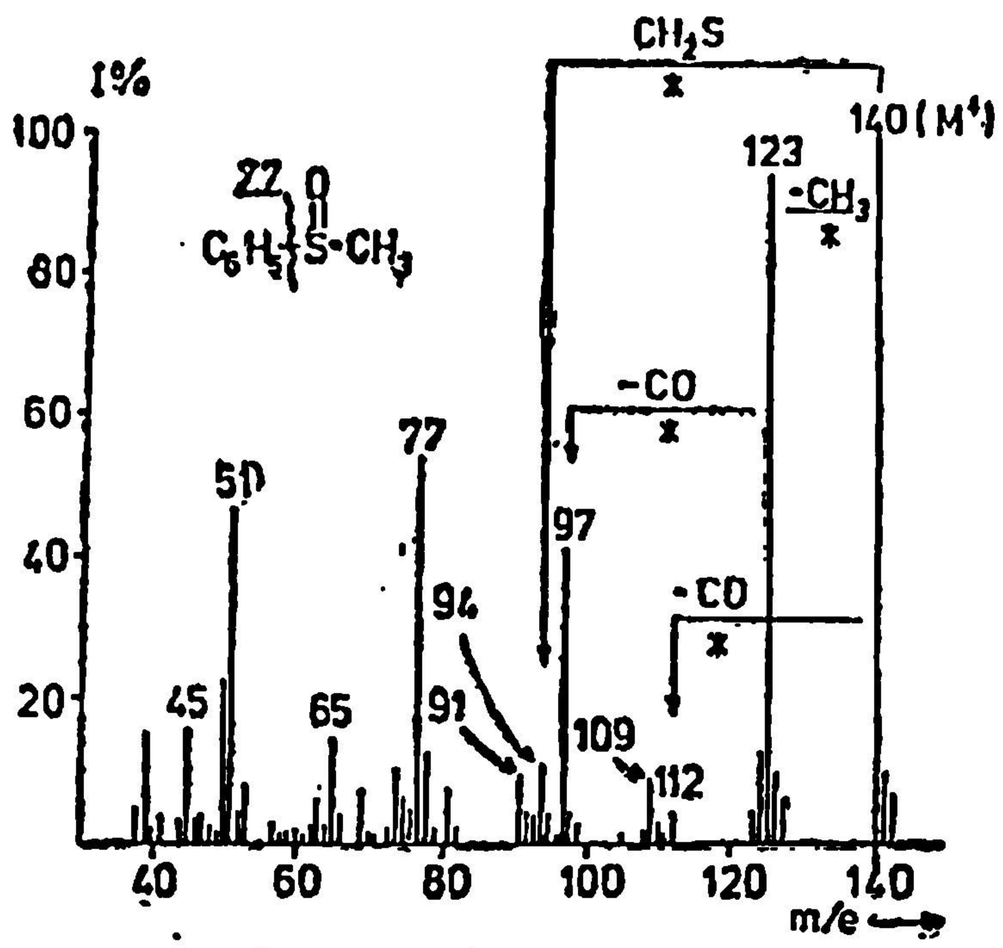
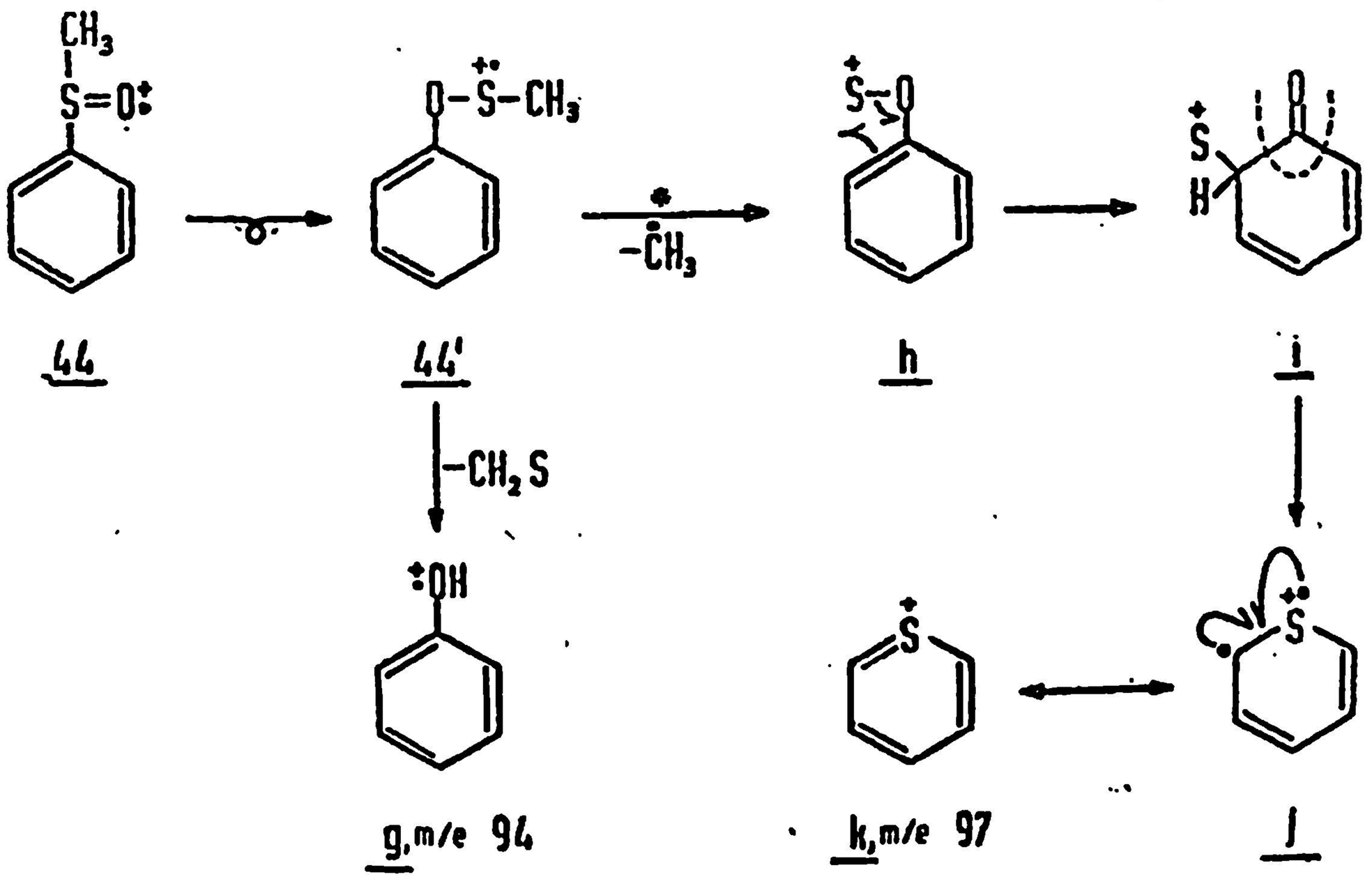


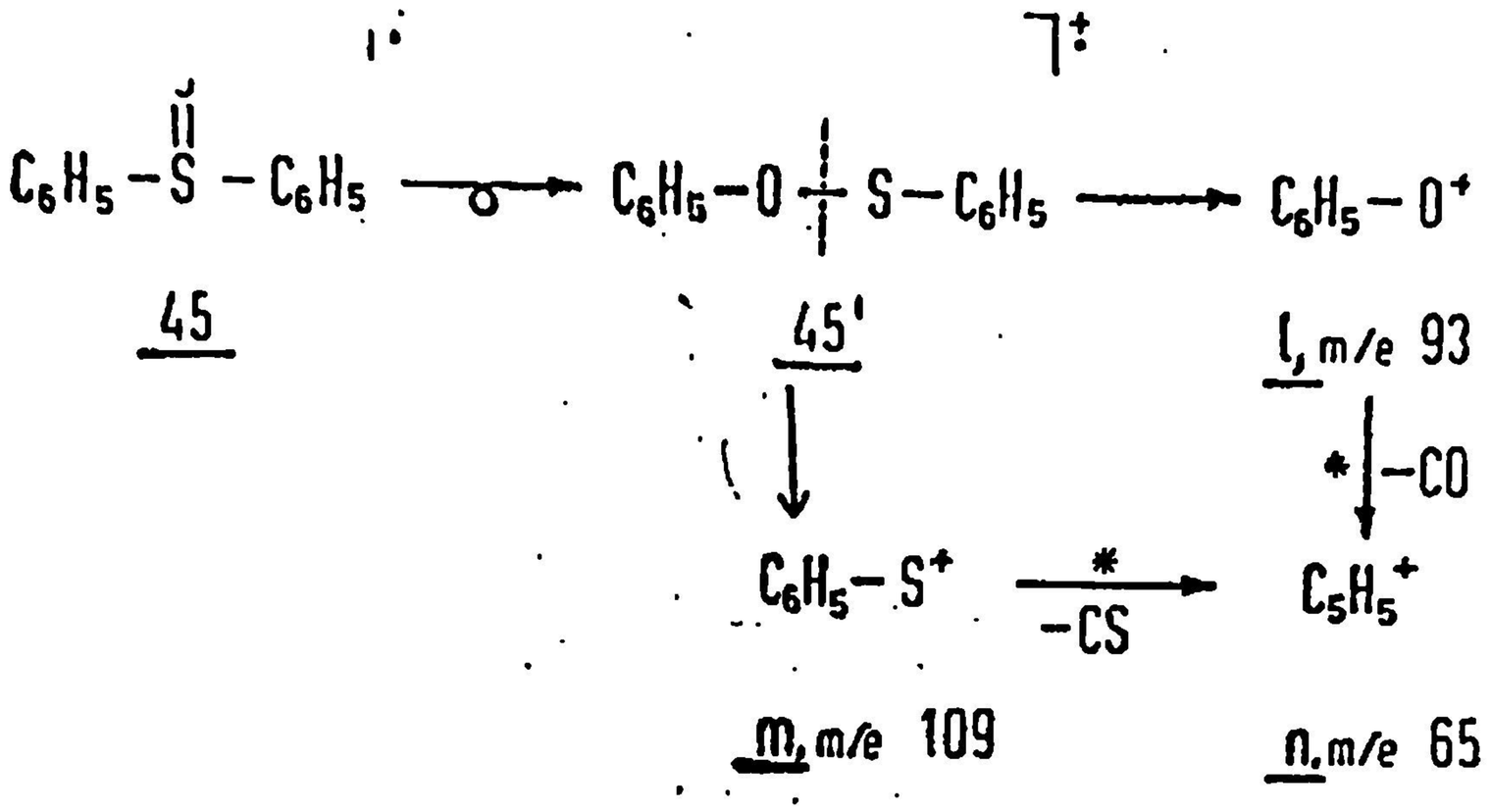
Fig. 3—45. Spectrul de masă al metil-fenil-sulfoxidului.

rezultă prezenţa atît a ionilor susmenţionaţi cît şi a celor *m/e* 94 şi *m/e* 97 a căror formare se raţionalizează ca fiind *44*→*44'*→*g* şi respectiv *44'*→ ...*k*.



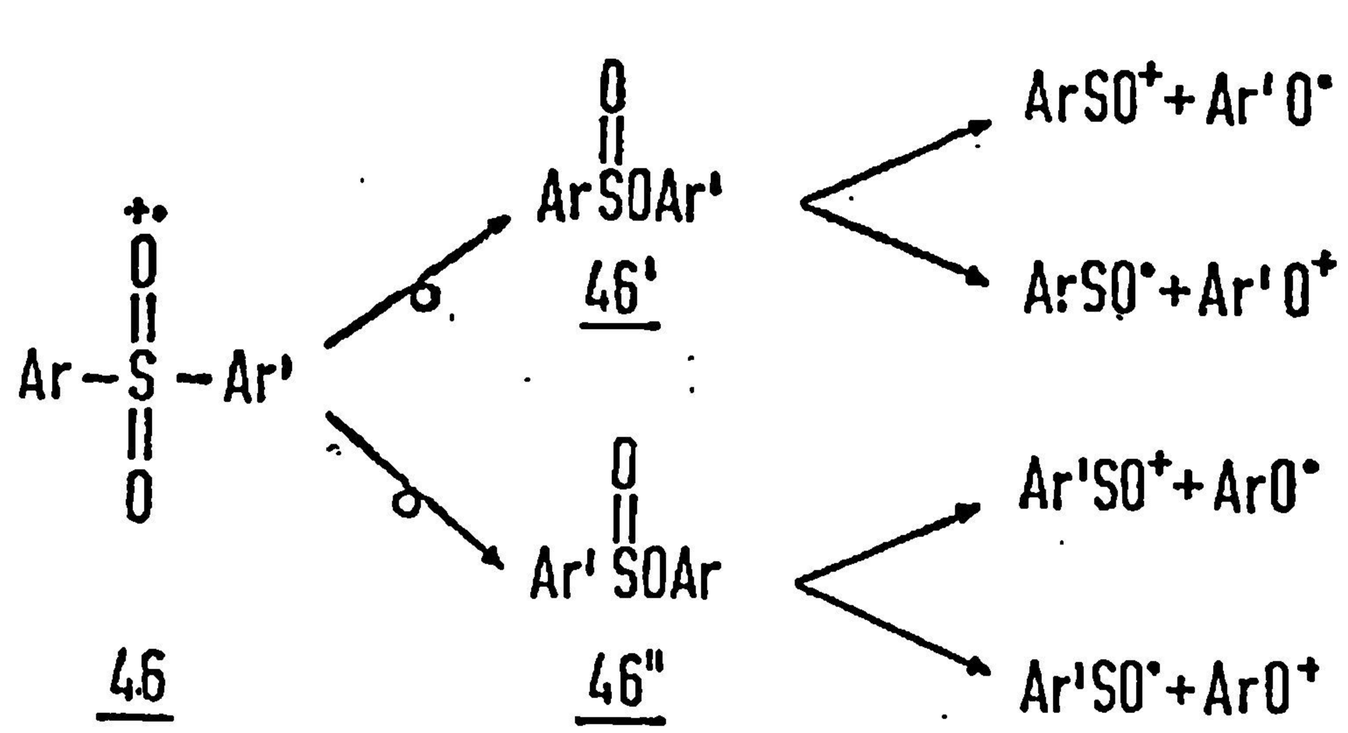
Scanned with OKEN Scanner

ii) Diaril-sulfoxizii ca de exemplu difenil-sulfoxidul (*45*) suferă o transpoziție de schelet similară alchil-aril-sulfoxizilor (*44*). Ionul molecular transpus (*45'*) se fragmentează mai simplu dînd ionii *l*, *m*, *n*.



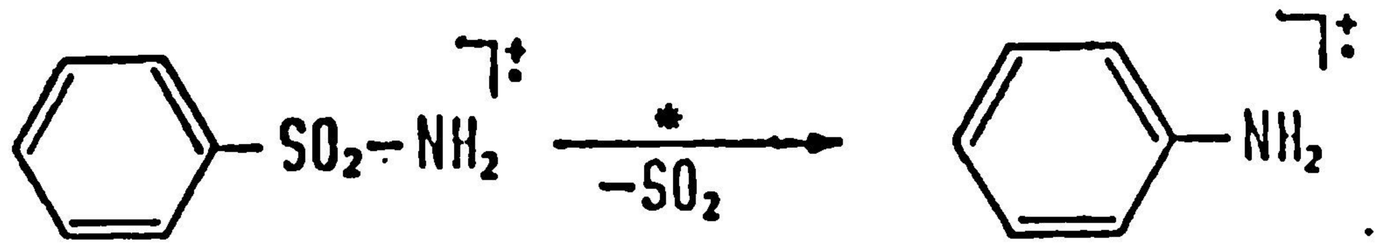
Spre deosebire de alchil-aril-sulfoxizi, diaril-sulfoxizii elimină O, OH, H_2O și SO.

iii) Sulfonele aromatice (*46*) se comportă asemănător sulfoxizilor suferind o migrare a fenilului de la sulf la oxigen. În spectrul de masă al unei sulfone aromatice asimetrice *46*, această transpoziție formează doi ioni



moleculari diferiți *46'* și *46''* prin fragmentarea cărora se formează ionii din schema de mai sus.

iv) Sulfonamidele posedă proprietatea de a se transpune analog sulfonelor aromatice simple. De semnalat în plus eliminarea de SO_2.



Scanned with OKEN Scanner

În spectrul de masă (fig. 3—46) al sulfanilamidei (*47*) nu se observă eliminarea bioxidului de sulf, alte procese dominînd fragmentarea ionului molecular.

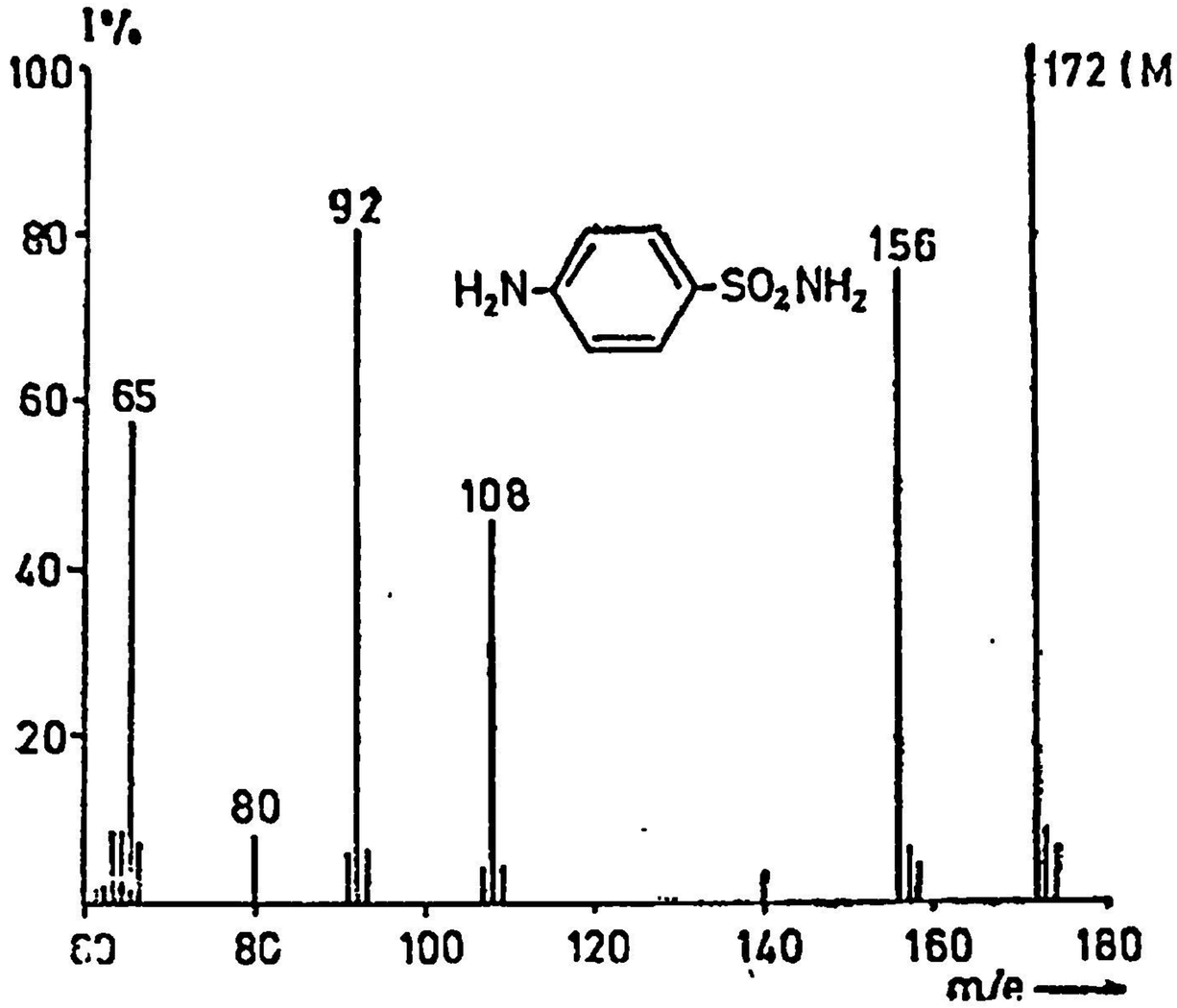
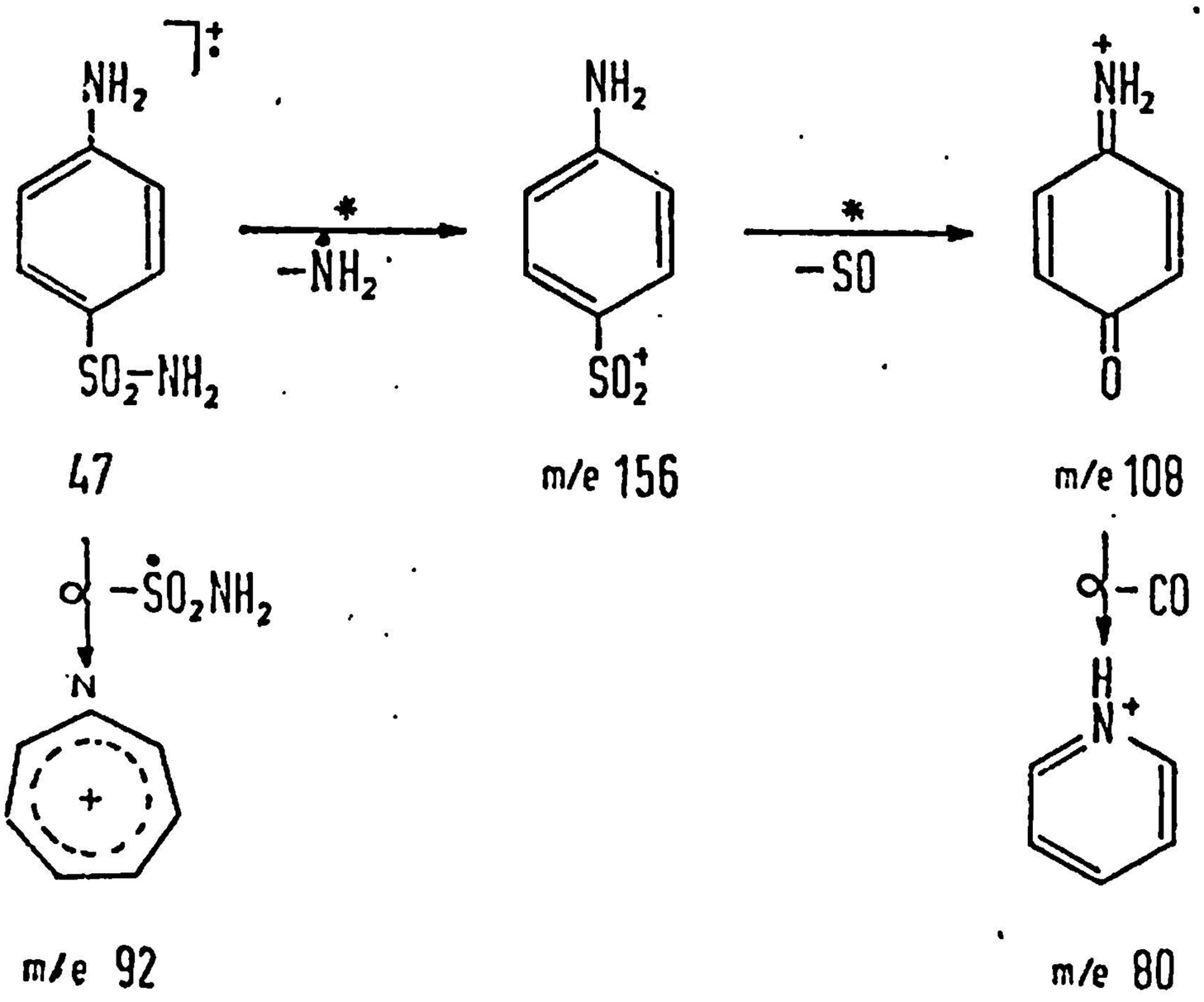


Fig. 3—46. Spectrul de masă al sulfanilamidei.



Pentru spectrele altor compuşi înrudiţi vezi bibliografia (7, pag. 562).

3.5. COMPUȘI HETEROCICLICI CU CARACTER AROMATIC

Fragmentarea sistemelor heterociclice aromatice necesită, ca și în cazul compușilor aromatici carbociclici, o cantitate destul de mare de energie. Din această cauză, spectrele heterociclurilor nesubstituite prezintă ioni moleculari intenși.

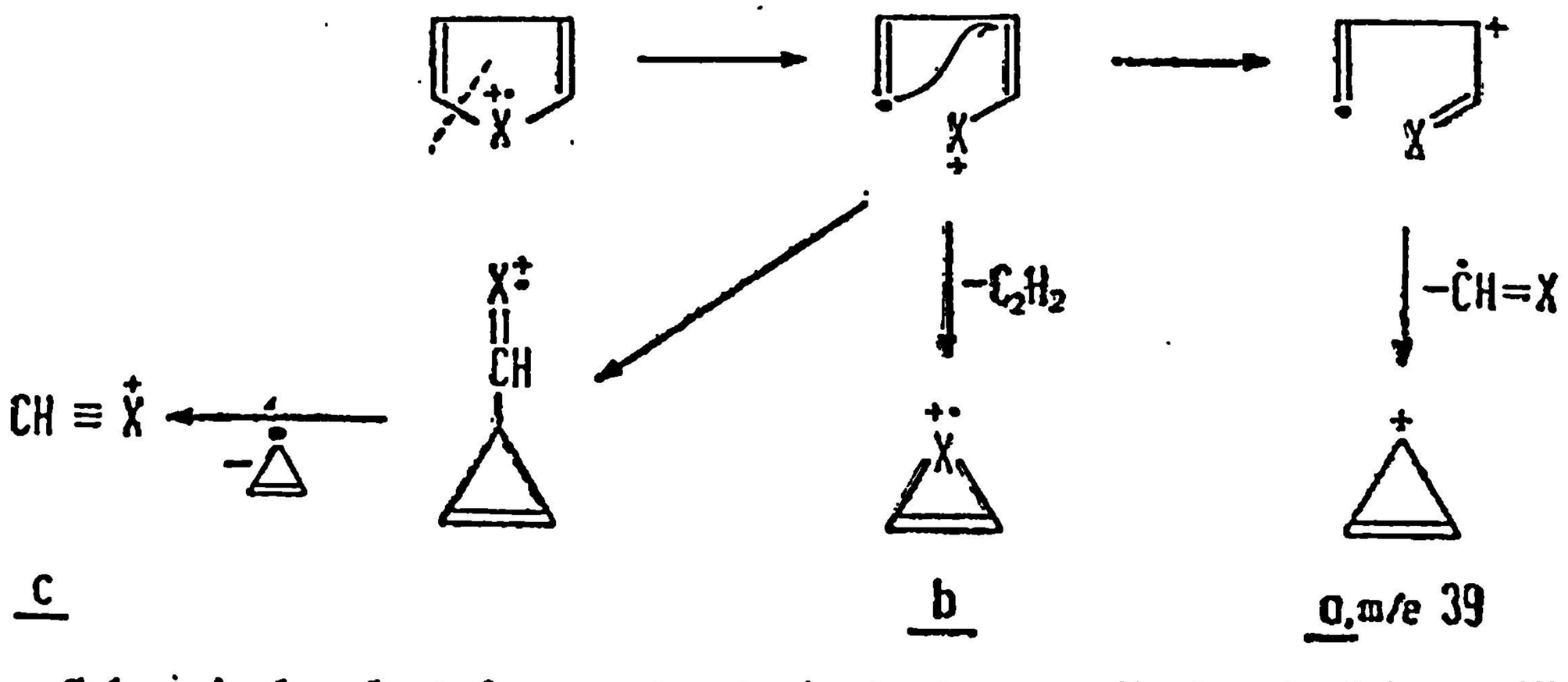
Heterociclurile cu oxigen nesubstituite prezintă ca fragmentare tipică eliminarea de CO, în timp ce heterociclurile cu azot scindează HCN.

Ca și în cazul compușilor aromatici carbociclici, existența substituenților se face prezentă prin fragmentări specifice acestor funcțiuni. De remarcat însă că pe cînd în seria aromatică carbociclică izomerii de poziție prezentau spectre asemănătoare (mai puțin izomerii orto), în cazul heterociclurilor, poziția grupei funcționale față de heteroatom influențează mult fragmentarea, așa încît aceste grupe pot fi ușor localizate.

Din multiplele date privind fragmentarea compușilor heterociclici (vezi bibliografia 1, 3, 6, 7, 12) vor fi redate aci doar caracteristicile esențiale ale spectrelor de masă respective.

3.5.1. Inele de 5 atomi, monoheteroatomice

i) Ciclurile nesubstituite se fragmentează analog, independent de natura heteroatomului (X=O, S, NH).

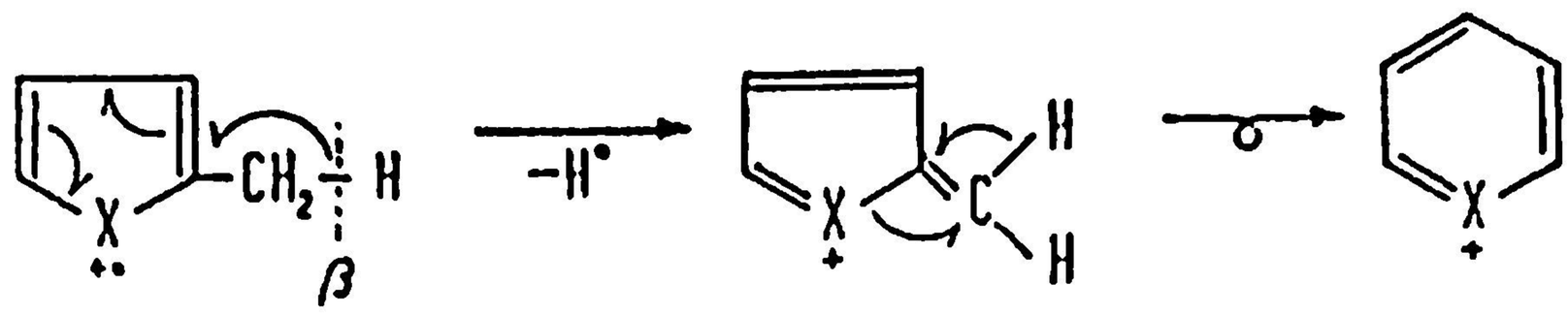


Cel mai abundent fragment este în toate cazurile ionul ciclopropiliu *a*, *m/e* 39. Ionul *b* apare mai intens în cazul tiofenului (X = S, *m/e* 58). Ionul *c*, deși redus ca abundență, este foarte caracteristic pentru natura heteroatomului (*m/e* 28, X=NH; *m/e* 29, X=O; *m/e* 45, X=S).

ii) Derivații 2-metilați (2) prezintă pe lîngă analogii monometilați ai ionilor *a*, *b*, *c*, picuri de bază la $M-1$, raționalizate printr-o scindare β

Scanned with OKEN Scanner

a hidrogenului metilic (*d*) urmată de o transpoziţie de lărgire a ciclului (*d*→*e*) (tip S_4).

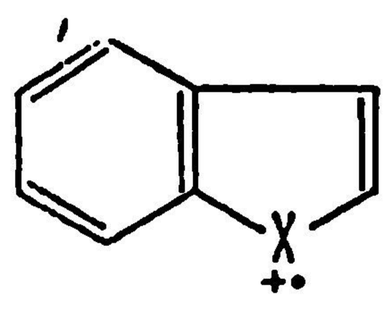


2 d, M-1 e, M-1

Ioni de tipul *e* se formează şi prin scindarea β a unei legături C—C în cazul derivaţilor alchilaţi cu catenă mai mare decît metilul (*m/e* 80, *X*=NH; *m/e* 81, *X*=O; *m/e* 97, *X*=S),

iii) Fragmentarea derivaţilor funcţionali decurge asemănător cu a analogilor aromatici carbociclici.

iv) Prin condensarea cu un nucleu benzenic, heterociclurile (*3*) nu-şi schimbă esenţial comportarea sub impactul electronic.



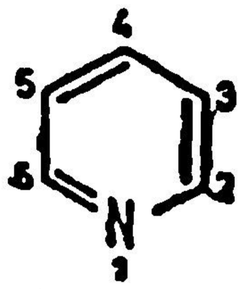
3

3.5.2. Inele de 6 atomi, monoheteroatomice

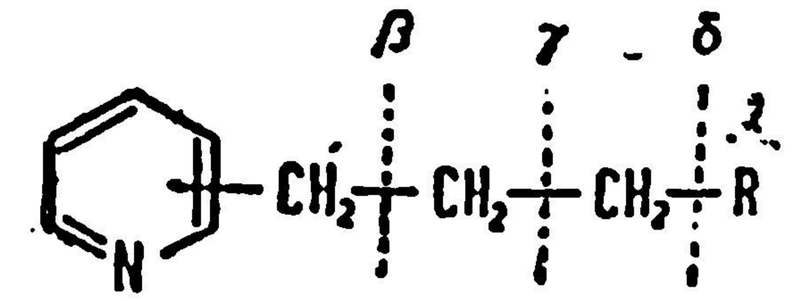
În această clasă nu se pot trage concluzii valabile pentru întreaga serie (*X*=O, S, NH) aşa încît vor fi prezentate separat cîteva clase mai importante.

3.5.2.1. Piridine

i) Cel mai abundent fragment în spectrul de masă al piridinei însăşi (*4*) este *M*—27 corespunzînd eliminării de HCN. Similar se comportă deri-



4



5

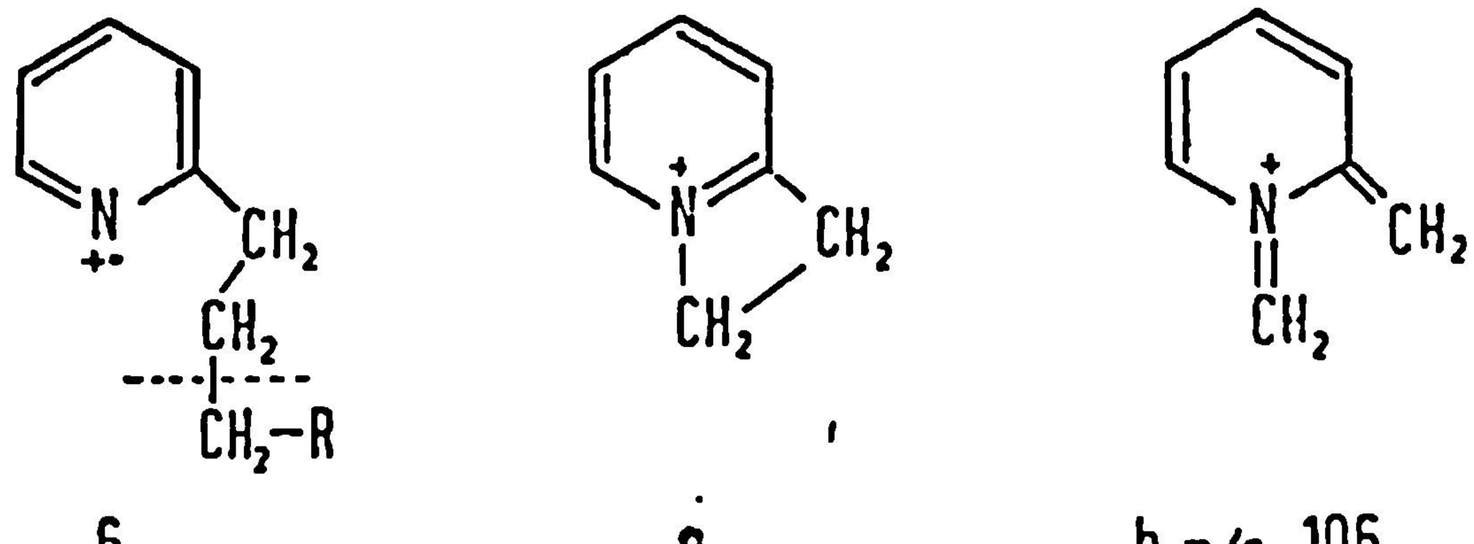
Scanned with OKEN Scanner

vaţii 3- şi 4-metilaţi, prezentînd în plus picuri $M-1$ analoage toluenului. 2,6-Dimetilpiridina scindează H, CH_3 şi CH_3CN.

ii) Piridinele substituite cu grupe alchil mai mari (*5*) prezintă în afara fragmentărilor β, γ, δ, transpoziţii McLafferty precum şi o scindare α cu transpoziţie a hidrogenului, specifică poziţiei 2. În funcţie de poziţia substituentului domină un tip de fragmentări sau altul, după cum se va vedea din cele ce urmează.

Scindarea β generează picul de bază în 3-alchilpiridine în timp ce în 2-alchilderivaţi dă un pic foarte slab. Intensitatea fragmentelor de scindare β variază deci în funcţie de poziţia grupei alchil în ordinea: $3 > 4 \gg 2$.

Scindarea γ duce la formarea unor picuri de intensitate medie la derivaţii 2-alchilaţi, atunci cînd e posibilă şi o transpoziţie McLafferty. Se presupune, că stabilitatea pronunţată a acestor ioni s-ar datora unei structuri chinoide formată în procesul *6*→*g*→*h*.

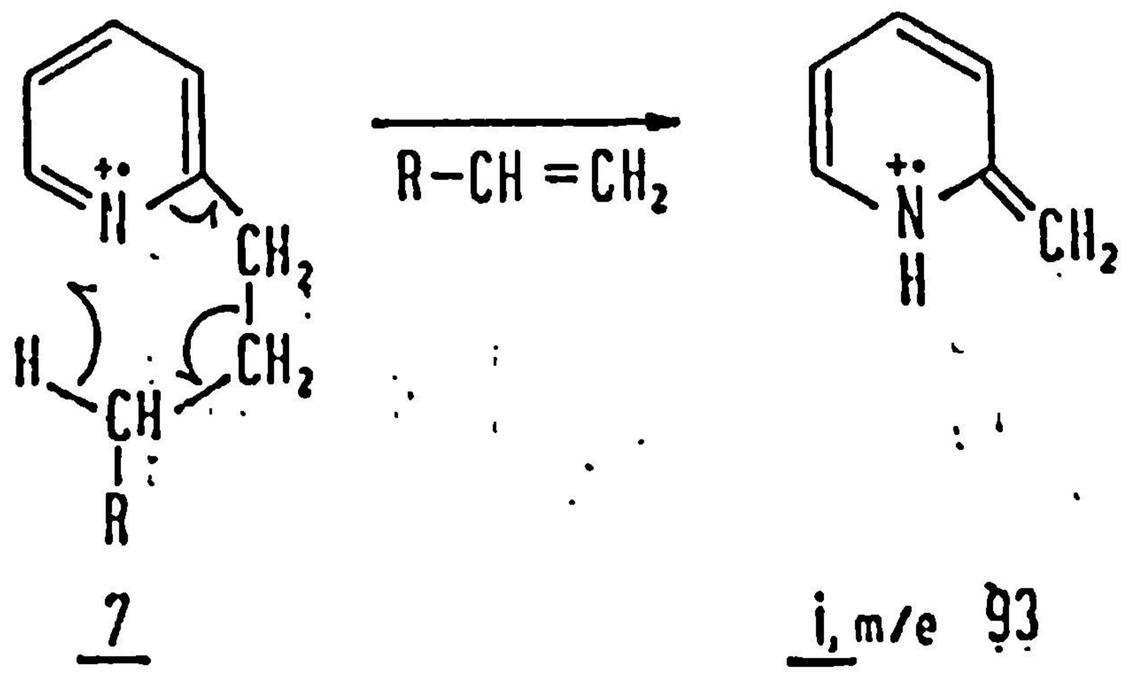


6 *g* *h*, m/e 106

Dacă această transpoziţie este exclusă, ca de exemplu în cazul 2-etil-piridinei, ionul de scindare γ generează picul de bază. Intensitatea fragmentelor variază în ordinea $2 > 4 \gg 3$.

Scindarea δ generează ioni a căror intensitate variază în funcţie de poziţia substituenţilor tot în ordinea $2 > 4 \gg 3$.

Transpoziţia McLafferty este cea mai pregnantă la piridinele (*7*) substituite în poziţia 2, cînd se formează ionii *i*, *m/e* 93, urmînd apoi poziţia 4 şi 3, deci ordinea este tot $2 > 4 \gg 3$.

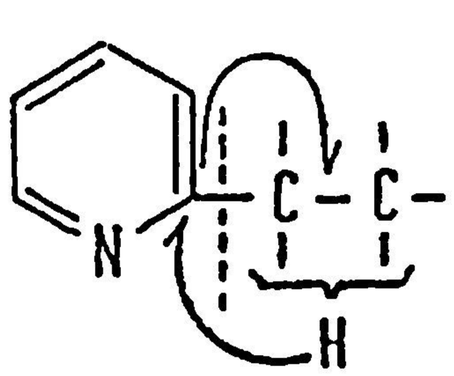


7 *i*, m/e 93

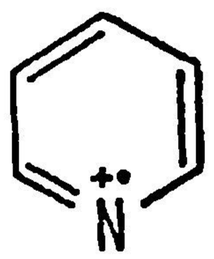
Scanned with OKEN Scanner

Această dependenţă pronunţată a intensităţii fragmentelor de poziţia substituenţilor este cauzată de distribuţia densităţii de electroni în nucleul piridinic. După cum se ştie, atomul de azot exercită o atracţie asupra electronilor π din nucleu, exercitînd o scădere a densităţii de electroni în întregul nucleu, dar mai mult în poziţiile 2 şi 4. Ca urmare, o stabilizare a sarcinii pozitive la un atom de carbon adiacent acestor poziţii este nefavorabilă. De aceea, scindarea β dă un fragment mai intens în derivaţii 3-substituiţi.

Pridinele substituite în poziţia 2 cu o grupă ce conţine cel puţin doi atomi de carbon (etil, vinil, acetil, hidroxietil) suferă o eliminare a acestei grupe (scindare α faţă de ciclu) cu transferul unui atom de hidrogen din catenă spre ciclu (*δ→j*).



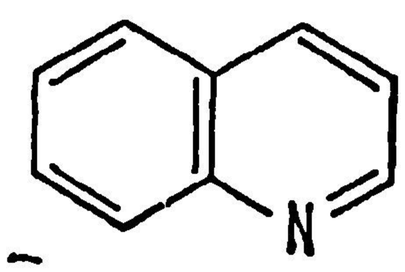
8



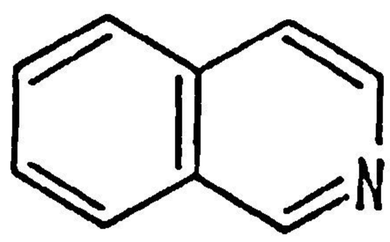
j

3.5.2.2. Chinoline şi izochinoline

Comportarea chinolinelor (*9*) şi izochinolinelor (*10*) este foarte asemănătoare piridinei. Astfel ciclurile de bază elimină HCN, iar spectrele derivaţilor alchilaţi diferă în funcţie de poziţia substituenţilor ca şi în piridină.



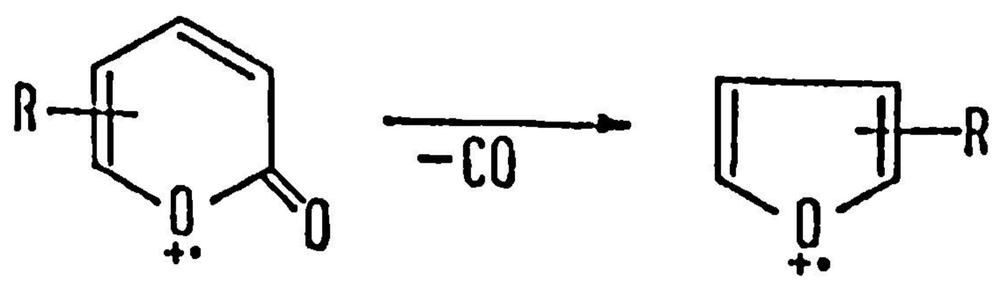
9



10

3.5.2.3. Pirone şi compuşi înrudiţi

i) α-Pironele (*11*) elimină cu uşurinţă CO, trecînd în derivaţi ai furanului (*12*) care apoi se fragmentează specific acestei clase.



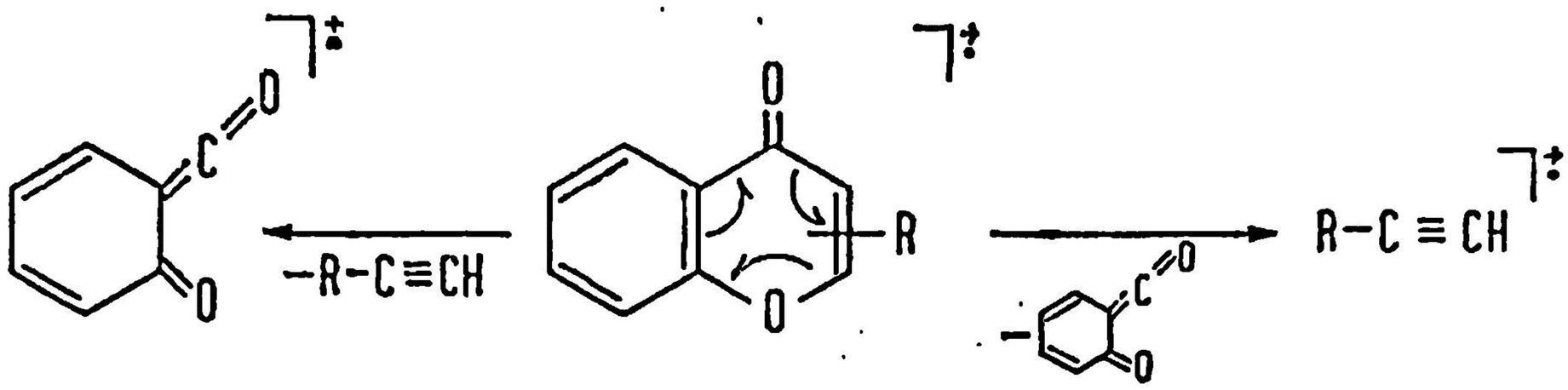
11 12

Scanned with OKEN Scanner

Scindarea de CO din γ-pirone este mai puţin pregnantă, în plus apare eliminarea de acetilenă sau alchilacetilenă.

ii) Prin condensarea ciclului pironic cu un nucleu benzenic, tendinţa de eliminare a CO creşte. Aşa de exemplu cumarina, cromona, xantona prezintă ca proces dominant scindarea oxidului de carbon.

iii) Sistemul cromonic (*13*) prezent într-o serie de compuşi naturali, cum ar fi flavonele şi izoflavonele prezintă o fragmentare retro-Diels-Alder (tip C_1).



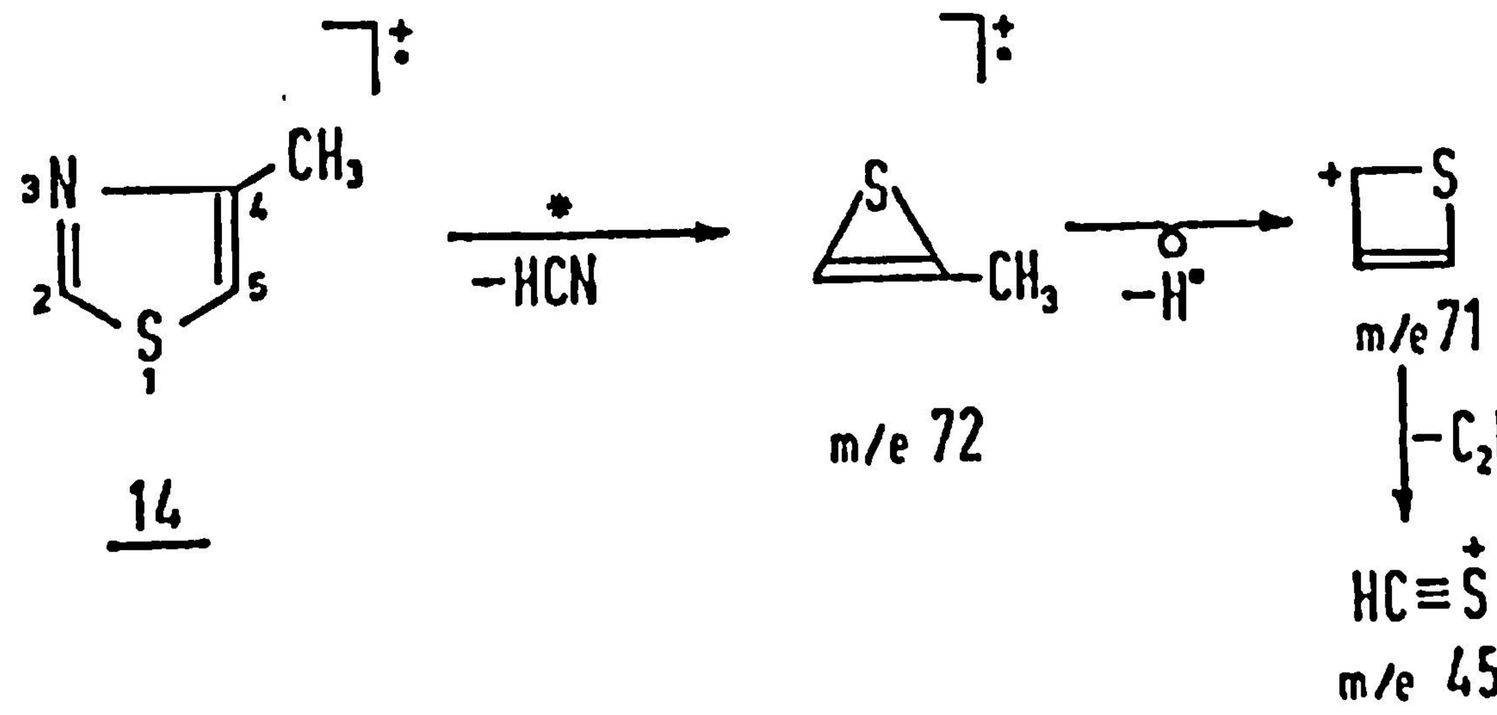
13

35.3. Inelele de 5 atomi, cu mai mulţi heteroatomi

Heterociclii cu mai mulţi heteroatomi în acelaşi ciclu, prezintă în general o mai mare tendinţă de fragmentare ca sistemele monoheteroatomice. Aşa de exemplu ciclurile de bază sau metilderivaţii diferitelor heterocicluri cu azot, scindează tipic HCN.

Ar fi de observat de asemenea că prezenţa ionilor $C_3H_3^+$ (*m/e* 39) arată că cel puţin 3 atomi de carbon sînt legaţi direct.

i) Tiazolii sînt foarte bine studiaţi. În schema de mai jos se dă fragmentarea tipică a unui metil-tiazol (*14*), constînd în scindarea legăturilor 1,2 şi 3,4.

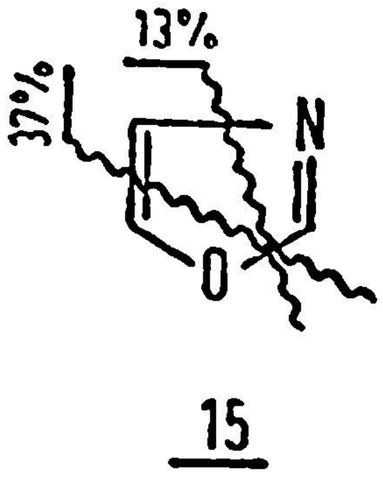


14

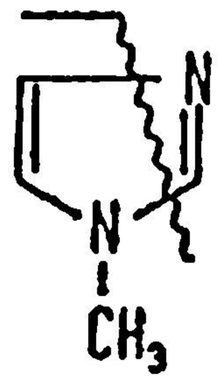
De remarcat că poziţia substituenţilor schimbă foarte mult fragmentarea.

Scanned with OKEN Scanner

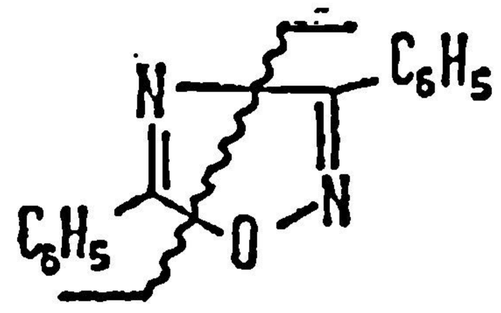
ii) Fragmentarea ciclului oxazolic, imidazolic precum şi a cîtorva oxadiazoli e prezentată schematic în formulele *15* (oxazol), *16* (1-metil-imidazol), *17* (3,5-difenil-1,2,4-oxadiazol), *18* (2,5-difer'l-1,3,4-oxadiazol) şi *19* (1,2,5-oxadiazol).



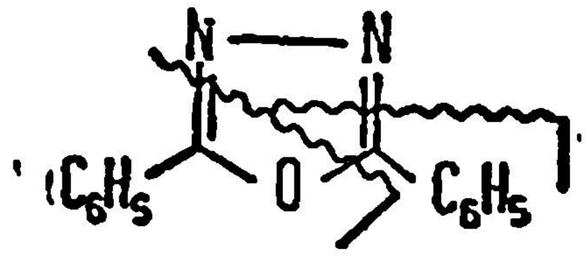
15



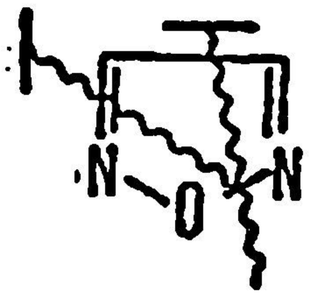
16



17



18



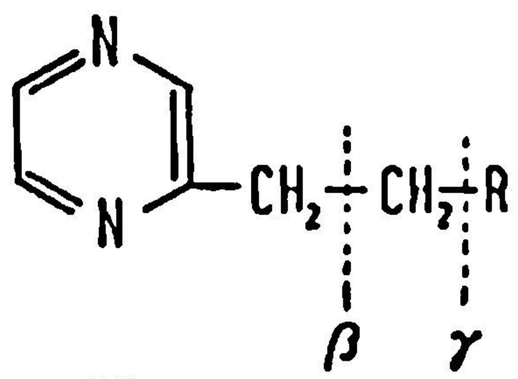
19

3.5.4. Inele de 6 atomi, cu mai mulţi heteroatomi

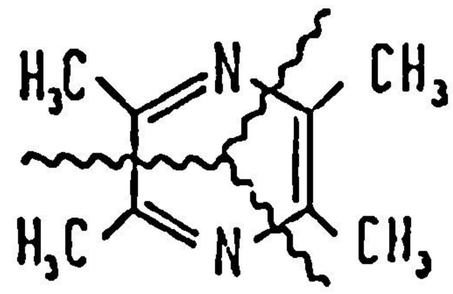
Substanţele din această clasă au fost studiate datorită faptului că aceste cicluri sînt încorporate într-o serie de compuşi cu importanţă biologică.

3.5.4.1. Pirazine

În moleculele pirazinelor alchilate *20*, indiferent de poziţia grupei alchil, aceasta se găseşte obligator legată de un carbon adiacent unui atom de azot. Ca atare, comportarea lor e asemănătoare 2-alchil-piridinelor (§ 3.5.2.1).



20



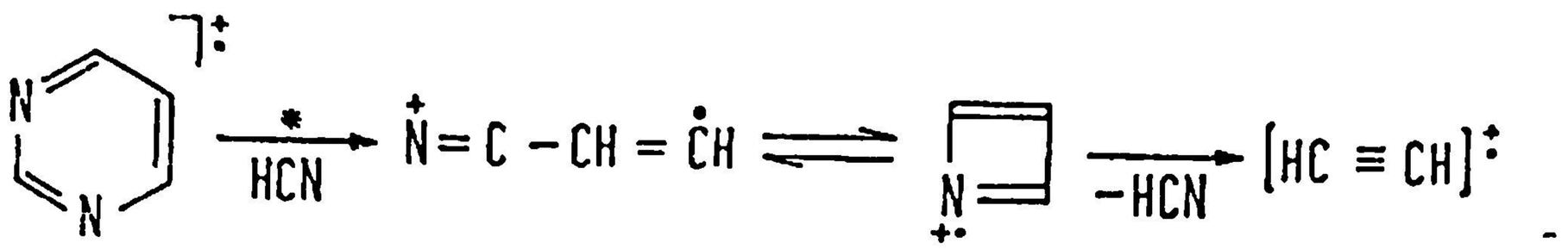
21

Scanned with OKEN Scanner

Tetrametilpirazina (*21*) elimină succesiv două molecule de acetonitril generînd ionul $[CH_3-C\equiv C-CH_3]^+$ *m/e* 54 ca ion de bază.

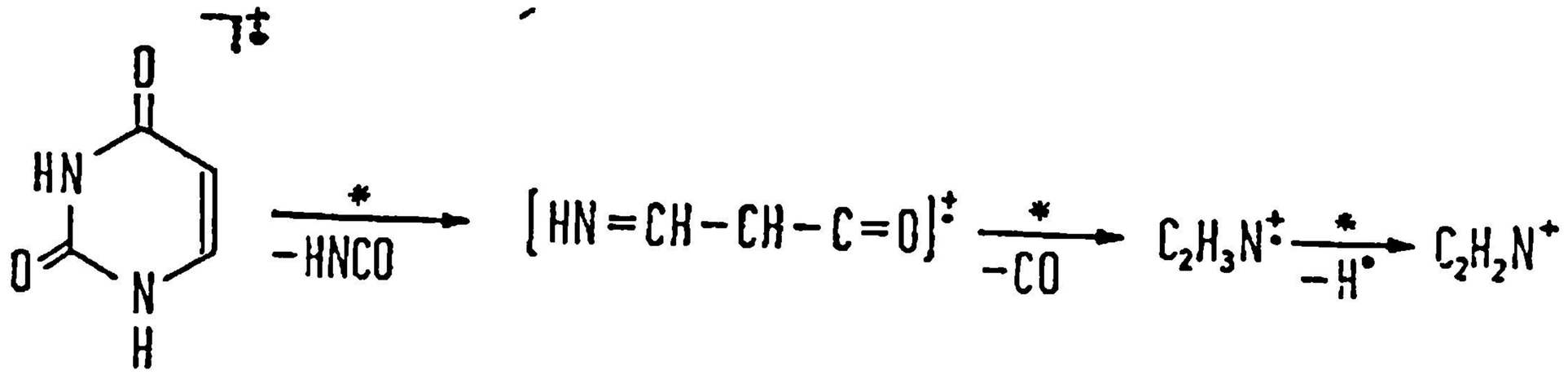
3.5.4.2. Pirimidine

Pirimidina însăşi (*22*) scindează succesiv două molecule de HCN formînd ionul de acetilenă.

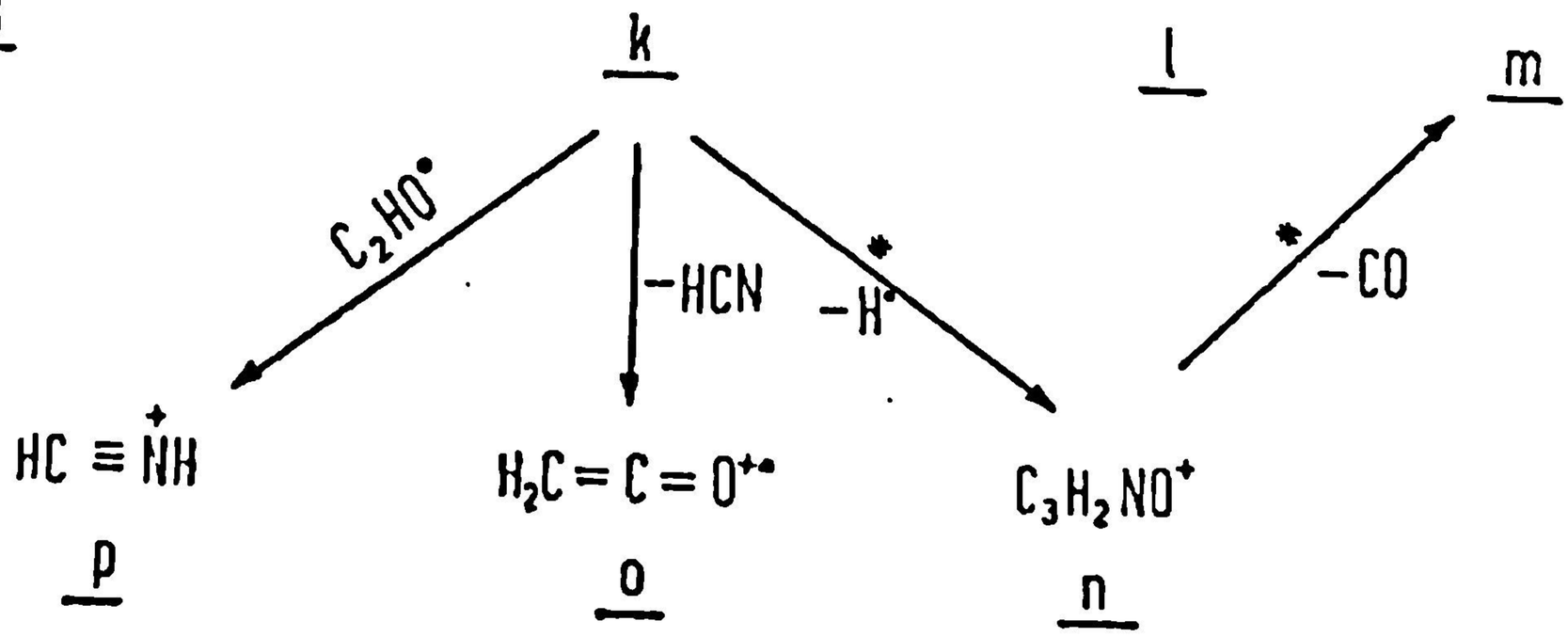


22

Uracilul (*23*) suferă o fragmentare retro-Diels-Alder cu scindare de HNCO şi formarea ionului *k*, care poate pierde CO şi H fie în ordinea (*k*→*l*→*m*) fie (*k*→*n*→*m*). Specia *k* se poate descompune în două moduri şi anume fie expulzînd HCN dînd cetena ionizată *o*, fie eliminînd radicalul cetenil, formînd acid cianhidric protonat *p*.



23



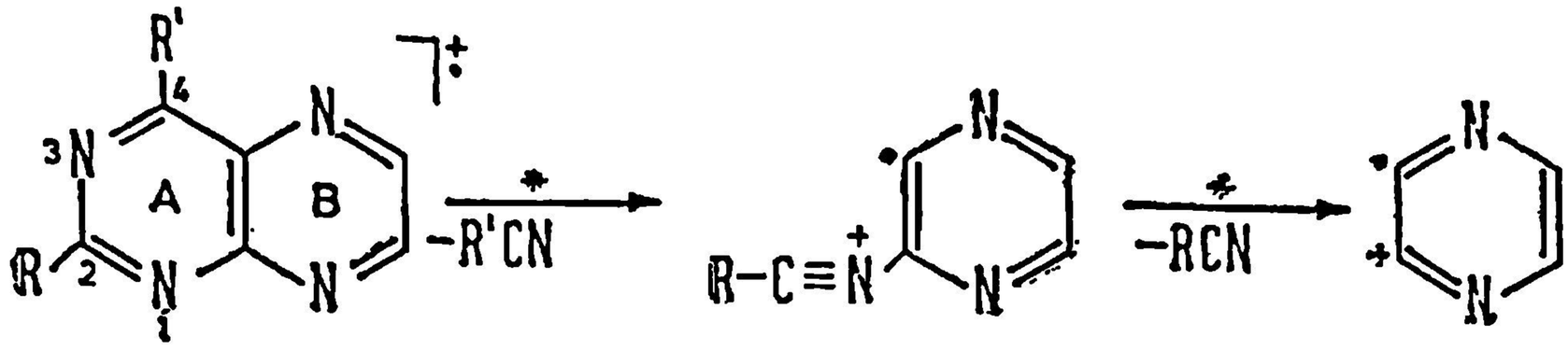
p o n

Spectrele derivaţilor metilaţi ai uracilului se deosebesc mult între ele.

Scanned with OKEN Scanner

3.5.4.3. Pteridine

Pteridina nesubstituită (*24*, $R=R'=H$) expulzează succesiv molecule de HCN. Spectrul compusului deuterat arată că 75% din HCN scindat



24 *q* *r*

în prima etapă provine din atomii 3 și 4, dînd ionii *q*, care apoi se descompune în *r*. Această ordine a eliminării se respectă și în cazul derivaților monometilați în poziția 2 sau 4. Dacă grupele metil se găsesc numai în ciclul pirazinic (*B*) fragmentarea începe la nivelul acestui ciclu.

3.6. PRODUȘI NATURALI

Cantitatea mică de substanță necesară pentru măsurători, cît și faptul că nu e necesară o probă absolut pură pentru a face aprecieri asupra structurii substanței, au făcut din spectrometria de masă o metodă foarte importantă în mîna chimiștilor din domeniul produșilor naturali, a biochimiștilor, farmacologilor, medicilor etc.

Întrucît spectrele de masă ale produșilor naturali au constituit obiectul mai multor tratate (vezi biliografia 4,6, 20), prezentarea lor chiar sumară depășește actualul cadru. Am considerat totuși necesar ca în acest subcapitol să înșirăm cîteva clase de substanțe naturale la a căror elucidare de structură, spectrometria de masă și-a adus și-și aduce o contribuție importantă.

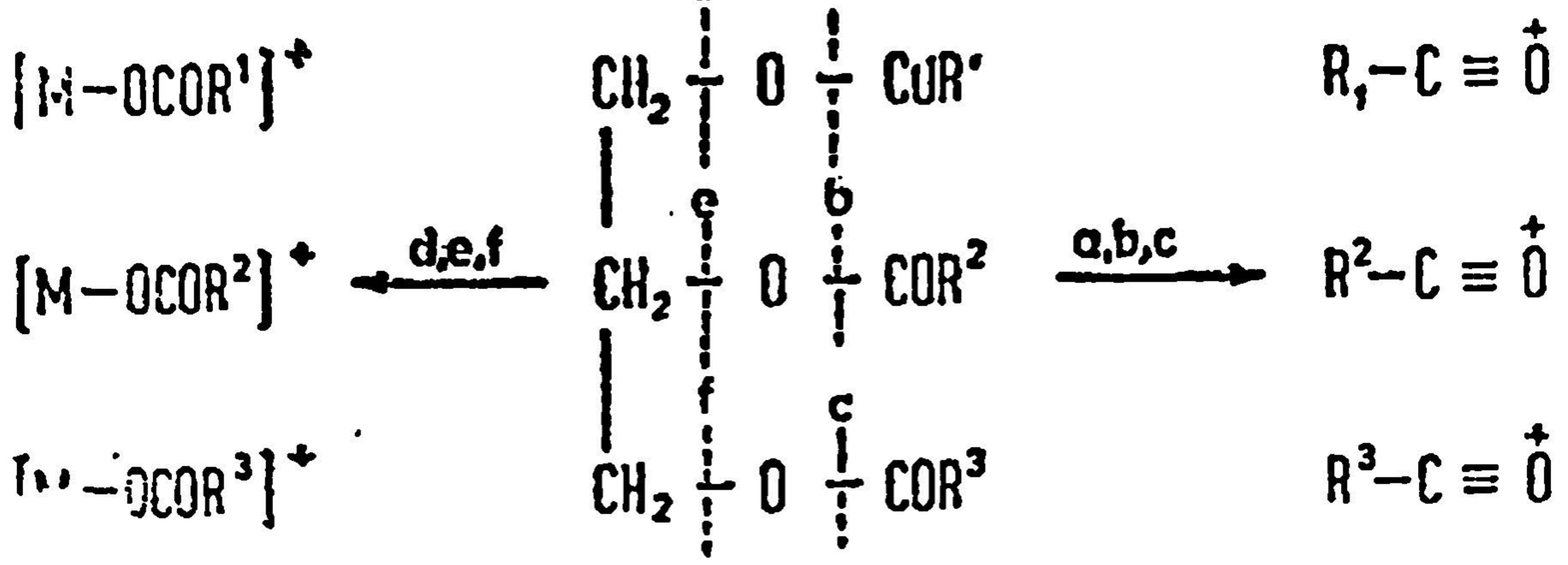
3.6.1. Grăsimi

Spectrometria de masă a permis să se determine nu numai greutatea moleculară ci și natura și poziția substituenților în lanțul atomilor de carbon ai acizilor grași. În multe cazuri s-a putut determina structura completă a unui acid gras folosind mai puțin de 1 μg de substanță. Natura și pozi-

Scanned with OKEN Scanner

ţia legăturilor nesaturate a fost determinată prin combinarea spectrometriei de masă cu metodele chimice (vezi § 4.2.4.3.). Pentru a mări volatilitatea acizilor graşi, aceştia se transformă de regulă în esteri metilici.

Determinarea naturii acizilor graşi din grăsimi e posibilă identificînd fie fragmentele acil $R-C\equiv\overset{+}{O}$ formate, fie ionii $[M-OCOR]^+$ de intensitate mai mică.



Ca exemple de acizi cu molecule complicate a căror structură s-a determinat cu ajutorul spectrometriei de masă ar fi de amintit prostaglandinele (vezi bibliografia 20, pag. 538).

3.6.2. Hidraţi de carbon

Studierea spectrelor de masă ale hidraţilor de carbon ridică o serie de greutăţi, legate în special de volatilitatea foarte scăzută a acestora, de intensitatea redusă a ionilor moleculari ca şi de mulţimea de fragmente formate sub impactul electronic.

Pentru evitarea acestor dificultăţi se procedează la derivatizarea zaharurilor (metilare, acetilare, trimetilsililare) precum şi la folosirea ionizării chimice (vezi § 4.3.1.) în locul ionizării cu impact electronic.

Folosirea cromatografiei gazoase cuplate cu spectrometria de masă a permis analizarea unor amestecuri de monozaharide, oligozaharide şi derivaţi ai acestora.

O serie de cercetări recente au drept scop analiza secvenţei monozaharidelor în polizaharide cu ajutorul spectrometriei de masă.

3.6.3. Terpene. Terpenoide

Terpenele se găsesc de regulă în natură sub forma unor amestecuri complexe, a căror analiză şi separare reuşeşte folosind cromatografia gazoasă cuplată cu spectrometria de masă.

Scanned with OKEN Scanner

Spectrele de masă ale terpenelor sînt destul de complicate, datorită faptului că în molecula acestora lipsesc grupări care să dirijeze în mod predominant fragmentarea, ca dealtfel şi în cazul hidrocarburilor. Combinînd însă spectrometria de masă cu o serie de metode chimice (§ 4.2) s-au obţinut rezultate excelente în determinarea structurii terpenelor (vezi bibliografia 1,4 şi 20).

Cu deosebită atenţie au fost studiate spectrele de masă ale diferitelor terpene izomere, care deşi în general sînt foarte asemănătoare, prezintă adesea deosebiri mici dar semnificative în intensitatea relativă a cîtorva picuri.

Terpenoidele cu cicluri condensate prezintă izomeri ce diferă doar prin orientarea axială sau ecuatorială a grupei funcţionale. Scindarea unor fragmente neutre ce implică aceste grupe diferă de la un izomer la altul. Aşa de exemplu ciclohexanolii epimerii prezintă diferenţe în intensitatea picurilor M—18; procesul de eliminare al apei este mai favorabil în cazul epimerului axial. Izomerii ce au diferite stereochimii ale joncţiunii ciclurilor prezintă diferenţe ale intensităţii picurilor moleculare.

Tipurile de fragmentări mai frecvent întîlnite în clasa terpenelor sînt scindarea alilică (terpene aciclice) şi transpoziţia retro-Diels-Alder (terpene ciclice).

3.6.4. Steroide

Deşi compuşii steroizi au molecule destul de complicate, determinarea structurii lor cu ajutorul spectrometriei de masă este o problemă mult mai simplă ca în cazul terpenoidelor. Dacă în acest din urmă caz trebuie determinat atît tipul de schelet căruia îi aparţine terpenoidul respectiv cît şi natura şi poziţia grupei funcţionale, în cazul steroidelor e necesar să se stabilească doar natura şi poziţia substituenţilor pe scheletul steranic comun tuturor steroidelor. Desigur, că nici aceasta nu e o problemă uşoară mai ales cînd e vorba de mai mulţi substituenţi pe acelaşi nucleu.

Însă experienţa acumulată prin studierea sistematică şi comparativă a unui mare număr de steroide cu structură cunoscută permite într-o mare măsură stabilirea structurii compuşilor necunoscuţi pe baza spectrelor de masă (vezi bibliografia 1,4,6,20).

Unul dintre cei mai simpli reprezentanţi este colestanul (*1*) a cărui spectru de masă (fig. 3—47) prezintă o serie de trăsături tipice.

În primul rînd ar fi de remarcat prezenţa unui pic molecular intens ca dealtfel şi în cazul hidrocarburilor aliciclice (§ 3.1.2.).

Ionul molecular suferă patru procese de fragmentare mai importante:

i) Scindarea unui metil angular duce la formarea fragmentului *M*—15 (*m/e* 357).

Scanned with OKEN Scanner

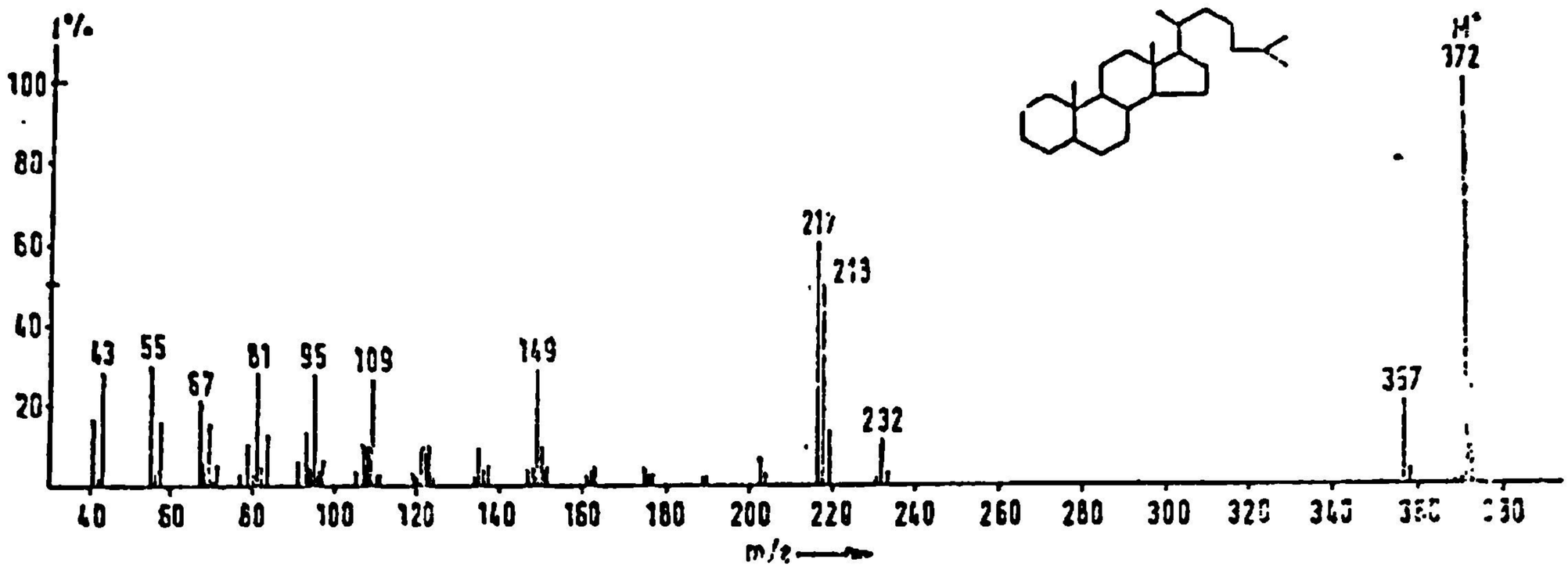
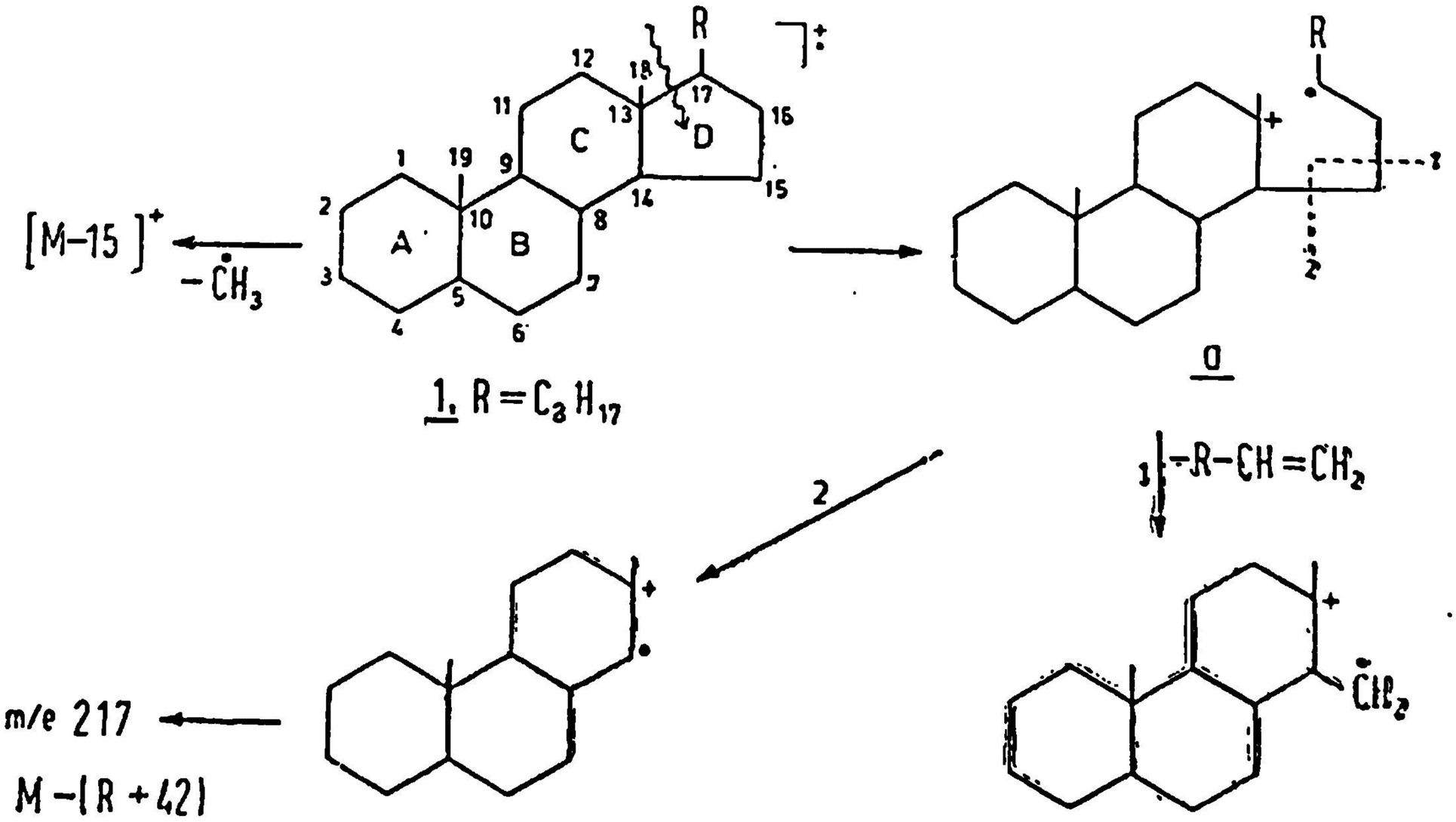


Fig. 3—47. Spectrul de masă al colestanului.

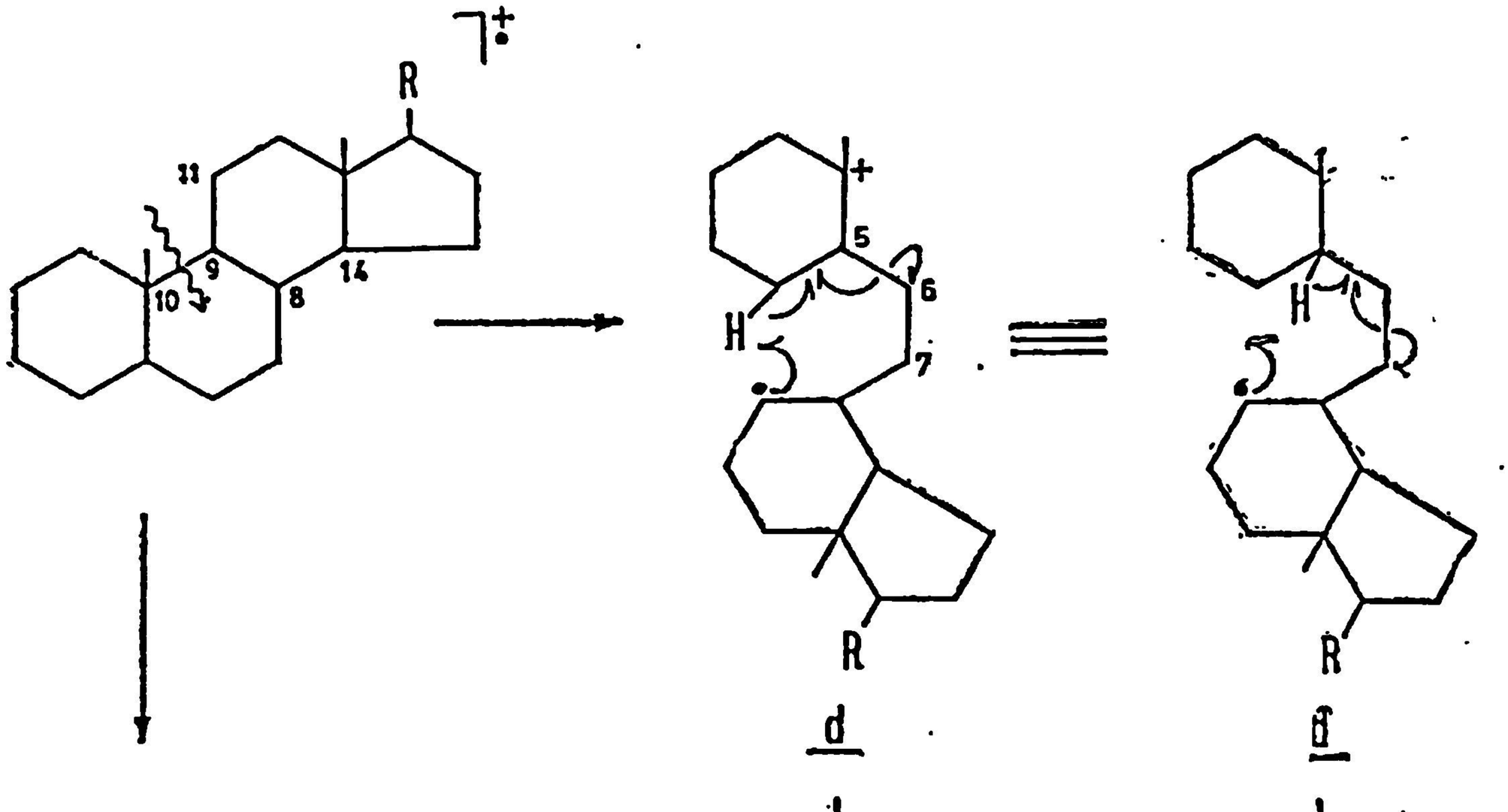
ii) Existența atomului cuaternar C—13 facilitează ruperea legăturii dintre acesta și carbonul terțiar C—17, cu formarea ionului intermediar *a*. Fragmentarea acestuia poate decurge în mai multe feluri:

Scindarea legăturii dintre C—15 și C—16 face posibilă eliminarea unei molecule stabile de olefină în urma căreia se formează ionul *b* (*m/e* 232) care în general, are masa $M-(R+27)$ unde R este catena din poziția C—17.

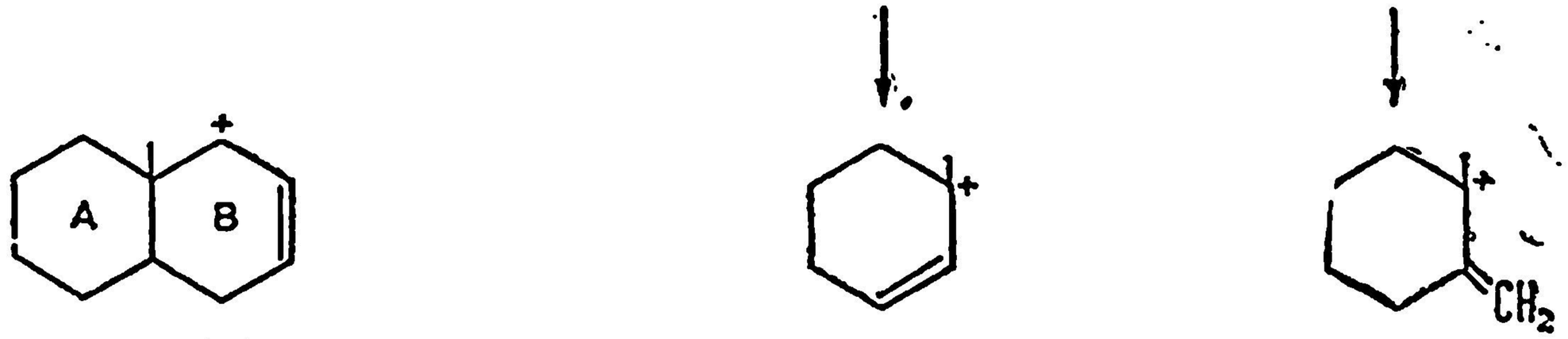


Mult mai probabilă apare însă ruperea legăturii dintre C—14 şi C—15. Ionul *c*, *m/e* 218 astfel format este stabilizat prin rezonanţă. Acesta elimină nespecific un atom de hidrogen formînd cel mai intens fragment al spectrului, *m/e* 217, adică *M*—(*R*+42).

iii) Ruperea legăturii dintre C—9 şi C—10 implică de asemenea un carbon cuaternar şi unul terţiar. Radical-cationul *d* format suferă scindarea legăturii dintre atomii de carbon 5 şi 6 sau 6 şi 7, urmată de transferul unui atom de hidrogen generînd cationii stabili *e*, *m/e* 95 şi *f*, *m/e* 109.



d ≡ d'



g, m/e 149 e, m/e 95 f, m/e 109

iv) În fine, al patrulea mod de fragmentare constă în scindarea legăturilor dintre C—8 şi C—14 şi dintre C—9 şi C—11 urmată de transferul unui hidrogen, se formează astfel ionul *g*, *m/e* 149 care conţine ciclurile *A* şi *B*.

3.6.5. Aminoacizi

Spectrometria de masă a aminoacizilor a cunoscut o deosebită dezvoltare în primul rînd datorită faptului că celelalte metode spectrale (IR şi UV) nu se pretează la determinarea structurii aminoacizilor iar în al doilea rînd

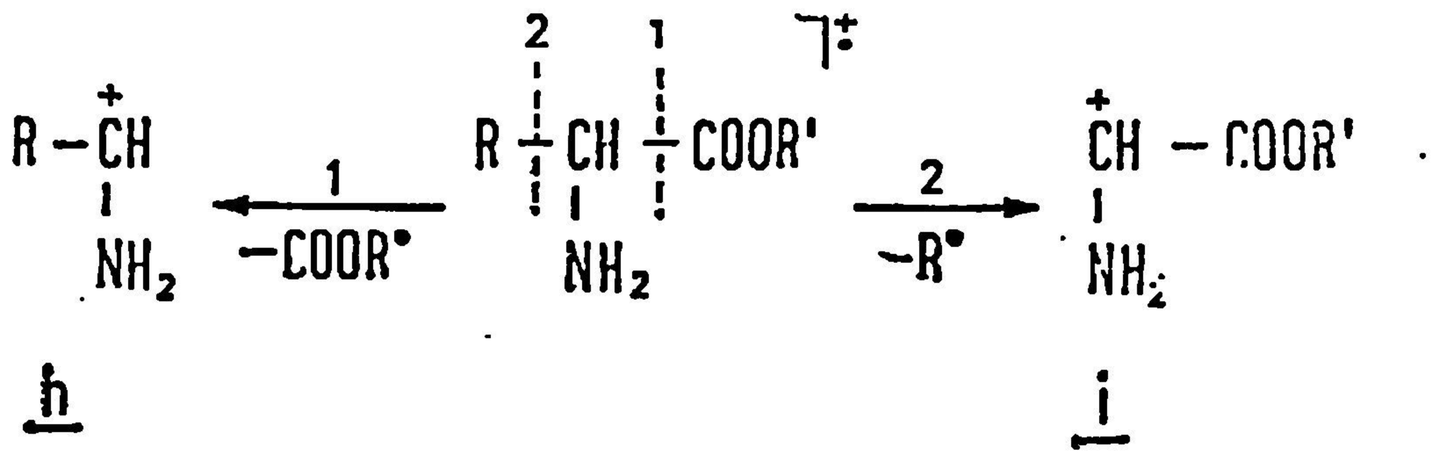
Scanned with OKEN Scanner

pentru că în ea se întrevedea o metodă simplă de stabilire a secvenţei aminoacizilor în peptide. Caracterul amfionic al aminoacizilor imprimă acestora a volatilitate foarte redusă, astfel încît înregistrarea spectrelor de masă este dificilă. Din această cauză se măsoară de regulă spectrele esterilor metilici sau etilici.

Spectrele de masă ale aminoacizilor esterificaţi se caracterizează prin următoarele:

i) Picurile moleculare sînt de regulă foarte puţin intense. Ele sînt însoţite de picuri $M+1$.

ii) Grupa amino induce o scindare α a ambelor legături C—C adiacente, generînd două fragmente caracteristice: fragmentul amină (*h*) şi fragmentul ester (*i*).

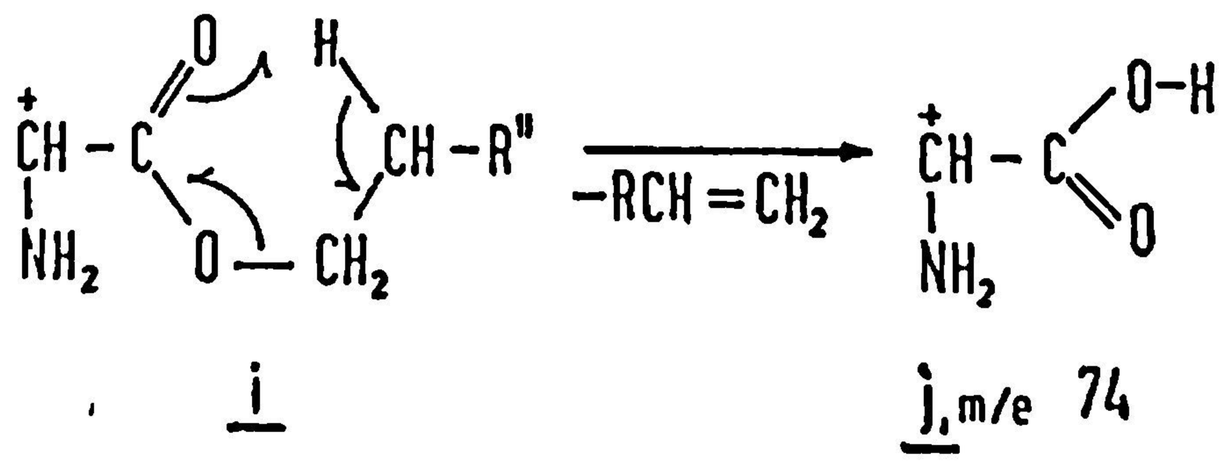


h i

Aceste fragmente au o deosebită importanţă analitică, ele permiţînd stabilirea masei lui R şi R'.

iii) Fragmentul aminic *h* suferă o scindare „oniu" (S_5) cu formarea ionului $CH_2{=}\overset{+}{N}H_2$, *m/e* 30.

iv) Dacă R' e suficient de lung, fragmentul esteric *i*, suferă o transpoziţie McLafferty cu formarea ionului *j*, *m/e* 74.



i j, m/e 74

Caracteristicile spectrelor de masă ale aminoacizilor sînt tipic reprezentate de cazul esterului etilic al leucinei (fig. 3—48).

Desigur că intensitatea relativă a fragmentelor tipice variază în funcţie de structură. Aşa de exemplu, în cazul aminoacizilor alifatici domină fragmentul aminic în timp ce în aminoacizii aromatici pot să domine alte fragmente ce conţin ciclul aromatic.

Scanned with OKEN Scanner

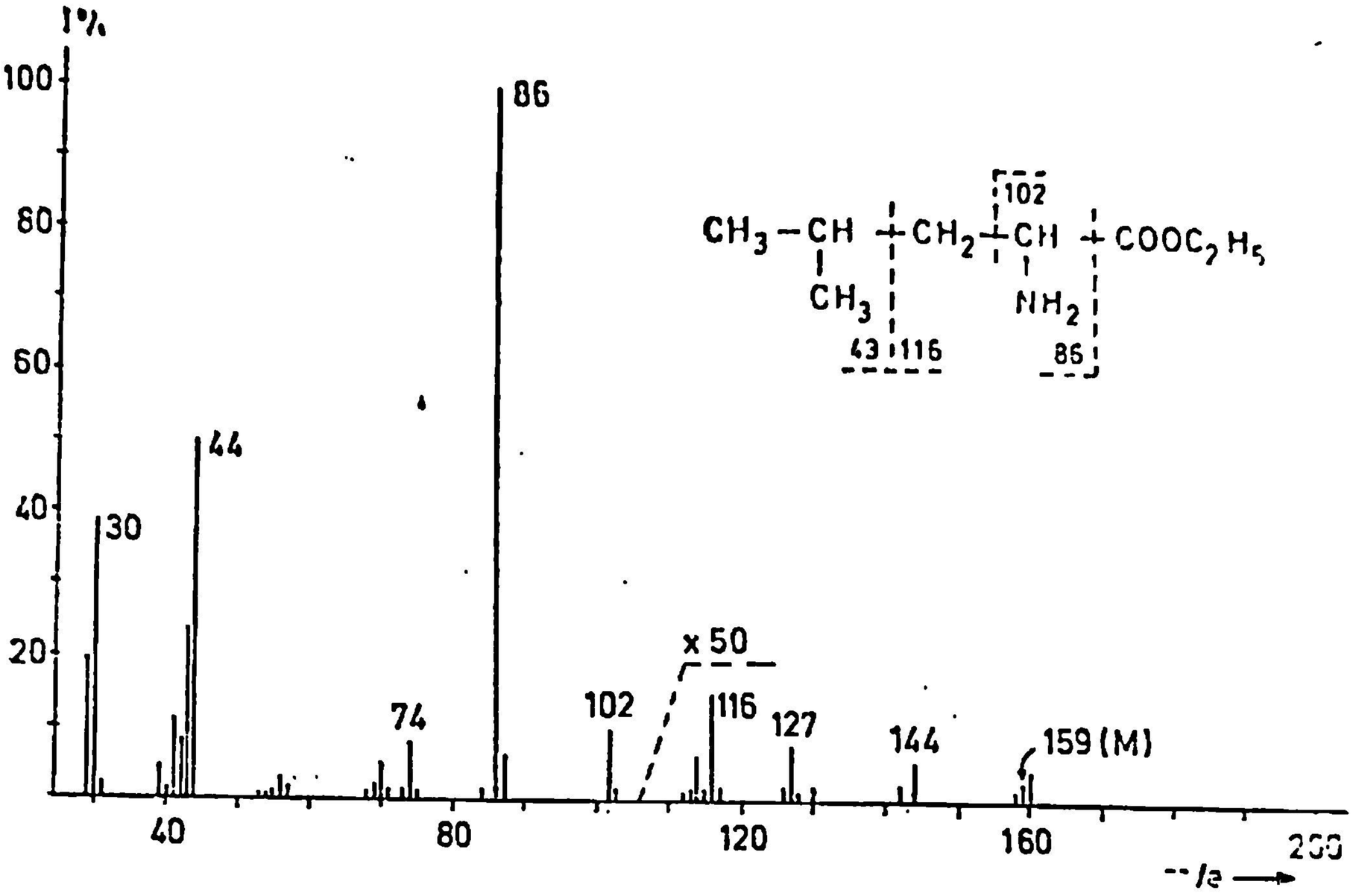


Fig. 3—48. Spectrul de masă al esterului etilic al leucinei.

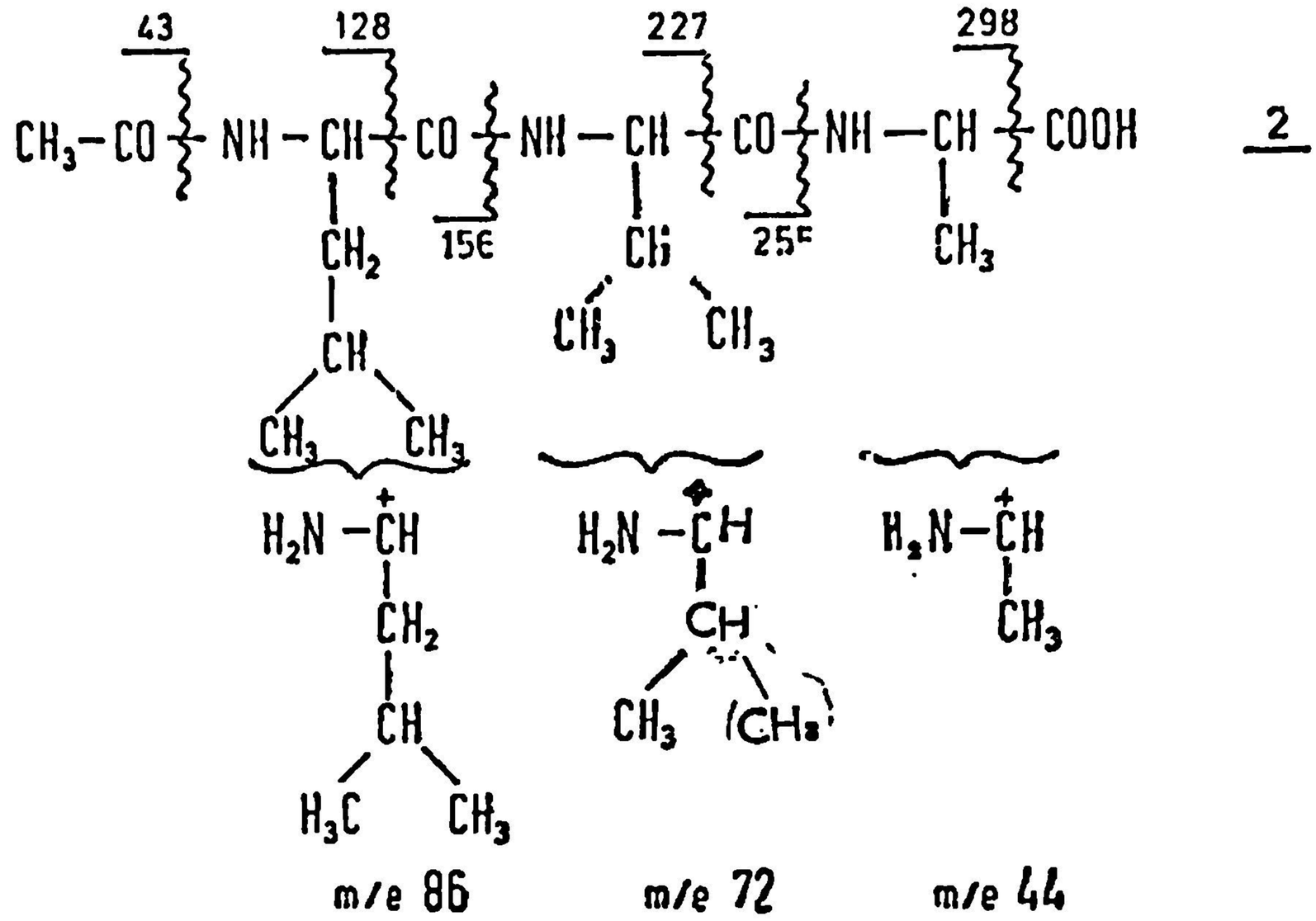
3.6.6. Peptide

Spectrele de masă ale peptidelor mari nu pot fi înregistrate ca atare datorită volatilităţii lor foarte scăzute. Din această cauză se sintetizează acetil- sau trifluoracetil-derivaţii aminei terminale a peptidei respective cu sau fără esterificarea carboxilului.

În spectrul de masă al unei peptide N-acetilate sau N-trifluor-acetilate se pot distinge cu destulă uşurinţă picurile intensive datorate fragmentelor aminice corespunzătoare aminoacizilor constituenţi. Aşa de exemplu, spectrul de masă (fig. 3—49) al *N*-acetil-leucil-valil-alaninei (2) prezintă picuri intense la *m/e* 44, 72 şi 86 care corespund fragmentelor aminice ale alaninei, valinei şi leucinei.

Studiind cu atenţie celelalte picuri ale spectrului redat în figura 3—49 se observă că ies în evidenţă fragmentele obţinute prin *scindarea consecutivă a aminoacizilor terminali*. Aşa de exemplu, *m/e* 255 coincide cu scindarea alaninei terminale, *m/e* 156 cu scindarea valinei + alaninei etc. Alături de aceste fragmente se impun şi ionii ce conţin cu 28 um mai puţin, care se formează prin scindarea CO din primele fragmente (vezi *m/e* 227,

Scanned with OKEN Scanner



128). Indiferent care din aceste fragmente se iau în discuţie, cert este faptul că spectrul de masă al unei peptide redă ordinea legării aminoacizilor. Această constatare a fost larg utilizată în stabilirea secvenţei aminoacizilor într-un mare număr de peptide (vezi bibl. 20).

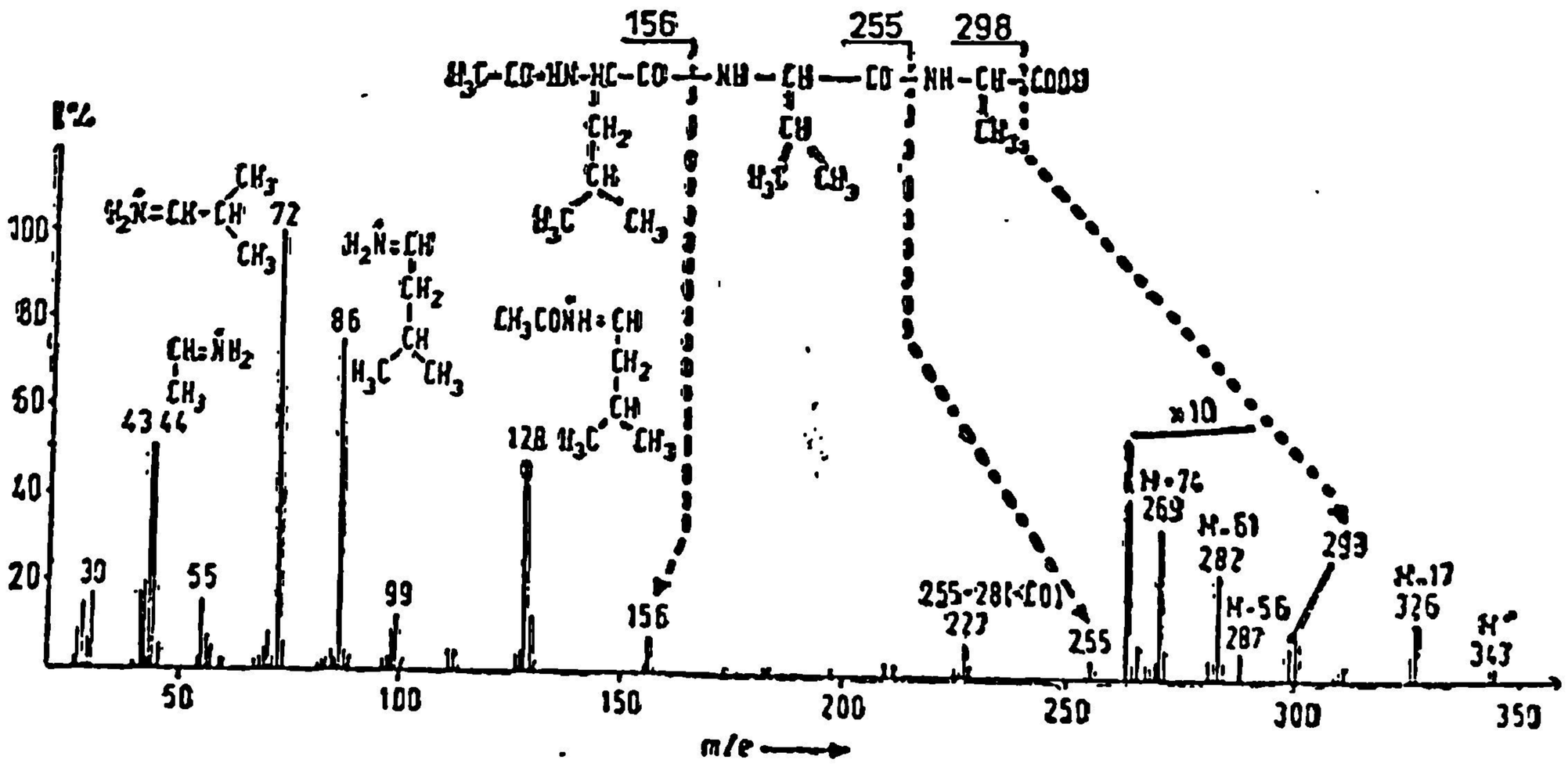


Fig. 3—49. Spectrul de masă al *N*-acetil-leucil-valil-alaninei.

3.6.7. Alcaloizi

Chimia alcaloizilor este poate domeniul care a avut cel mai mult de profitat de pe urma spectrometriei de masă.

Prezența azotului în molecula alcaloizilor induce o serie de fragmentări caracteristice, cu formarea de fragmente cheie în care sarcina pozitivă este stabilizată de azot.

Din păcate însă alcaloizii aparțin unui număr atît de mare de tipuri structurale încît prezentul cadru este prea îngust pentru a aminti fie și cîte un exemplu din ficcare clasă. — Cititorului interesat în acest domeniu îi stau la îndemînă o serie de monografii excelente (bibl. 1, 4, 6, 20).

*

Desigur că lista claselor de compuși naturali, la a căror stabilire de structură spectrometria de masă și-a adus o serioasă contribuție, este pe departe de a fi completă. În acest sens ar fi încă de amintit antibioticele, vitaminele, nucleotidele, substanțe de comunicare dintre animale etc. De asemenea, nu poate fi trecut cu vederea faptul că spectrometria de masă se folosește cu mult succes în studierea metabolizării medicamentelor.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 4

STABILIREA STRUCTURII COMPUȘILOR NECUNOSCUȚI

Sînt rare cazurile cînd numai pe baza spectrului de masă se poate stabili structura unui compus necunoscut. Totuși, spectrul de masă dă o serie de indicații privind masa anumitor părți constituente ale moleculei sau a moleculei însăși, fapt ce permite *postularea* unei structuri pentru substanța în cauză.

Ipotezele asupra structurii unei molecule se verifică apoi supunînd substanța unor transformări chimice efectuate la scară micro și înregistrînd apoi spectrul de masă al produsului transformat. Din studiul comparativ al spectrului produsului inițial cu cel al produsului transformat se pot obține o serie de informații prețioase asupra structurii moleculei.

Această combinare a metodelor chimice cu cele ale spectrometriei de masă permite adesea stabilirea structurii unui produs într-un timp foarte scurt, folosind cantități foarte mici de substanță, fără a apela la alte metode fizico-chimice (IR, UV, RMN), aspect ce va fi ilustrat în capitolul de față.

4.1. INTERPRETAREA SPECTRULUI DE MASĂ AL UNEI SUBSTANȚE NECUNOSCUTE

Modul practic de lucru în interpretarea unui spectru de masă în vederea elucidării structurii unui compus necunoscut depinde în mare măsură de natura produsului și de performanțele aparatului utilizat, așa încît nu se poate indica o procedură cu valabilitate generală.

Este recomandabil însă, ca în toate cazurile să fie parcurse o serie de etape indicate în anexa 5, ele constituind un ghid util în interpretarea spectrelor de masă. Descrierea unora dintre aceste etape a fost făcută în capitolele precedente urmînd ca restul să fie prezentate în acest subcapitol.

Scanned with OKEN Scanner

4.1.1. Calcularea echivalentului de duble legături ale moleculei

Stabilirea cu certitudine a formulei moleculare prin măsurători de înaltă rezoluţie (§ 2.2.4.2) are o deosebită importanţă pentru determinarea structurii unei molecule, deoarece pe lîngă natura şi numărul atomilor existenţi, o formulă moleculară permite *calcularea echivalentului de duble legături N* (numărul de duble legături plus numărul ciclurilor existente în molecula respectivă).

Aşa de exemplu într-un compus cu formula $C_wH_xN_yO_z$, valoarea lui N se calculează din ecuaţia (4—1).

$$N = \frac{1}{2}(2w - x + y + 2) \qquad (4-1)$$

Exemplele următoare ilustrează valabilitatea acestei ecuaţii.

i) Formula benzenului conţine 3 duble legături plus un ciclu, deci valoarea calculată pentru N cu ajutorul ecuaţiei (4—1) trebuie să fie egală cu 4.

Într-adevăr, pentru C_6H_6 ($w = 6$, $x = 6$, $y = 0$) ecuaţia (4—1) devine:

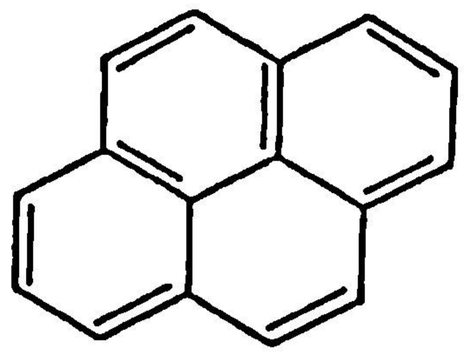
$$N = \frac{1}{2}(2.6 - 6 + 2) = \frac{8}{2} = 4$$

ii) Piridina (C_5H_5N) conţine de asemenea 3 duble legături şi un ciclu, deci N trebuie să fie tot 4 ($w = 5$, $x = 5$, $y = 1$)

$$N = \frac{1}{2}(2 \cdot 5 - 5 + 1 + 2) = \frac{8}{2} = 4$$

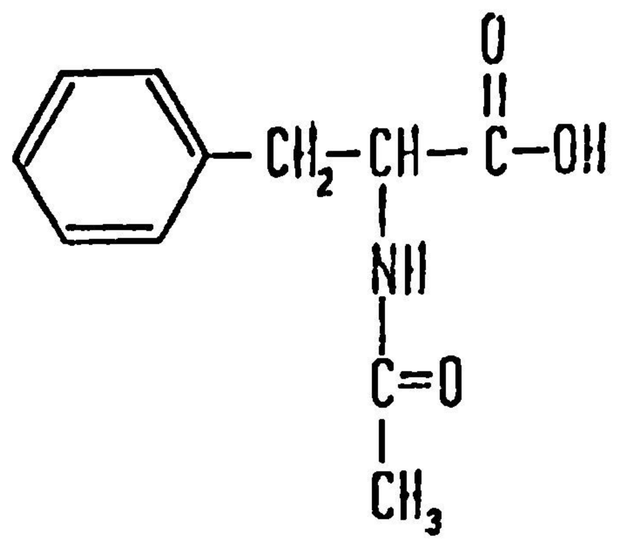
iii) Pirenul ($C_{16}H_{10}$) conţine 8 duble legături plus 4 cicluri deci $N = 12$

$$N = \frac{1}{2}(2 \cdot 16 - 10 + 2) = \frac{24}{2} = 12$$



Scanned with OKEN Scanner

iv) N-acetil-fenil-alanina ($C_{11}H_{13}NO_3$) conţine 5 duble legături plus cu ciclu, deci $N = 6$

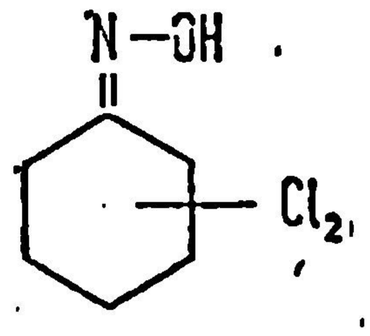


$$N = \frac{1}{2}(2 \cdot 11 - 13 + 1 + 2) = \frac{12}{2} = 6.$$

Ecuaţia (4—1) se poate generaliza şi pentru molecule ce conţin alte elemente decît cele din exemplele de mai sus, coeficienţii w, x, y, z reprezentînd sumele tuturor atomilor din moleculă ce au valenţele minime identice respectiv cu C, H, N, O. Cu alte cuvinte ecuaţia (4—1) se aplică cazului general

$IV_wI_xIII_yII_z$ unde: I = H, F, Cl, Br, I
II = O, S, Se
III = N, P
IV = C, Si.

De exemplu diclor-ciclohexanon-oxima ($C_6H_9NOCl_2$), conţine o dublă



legătură şi un ciclu, deci $N = 2$

$$N = \frac{1}{2}[2 \cdot 6 - (9 + 2) + 1 + 2] = \frac{4}{2} = 2.$$

Dacă în cazul unui compus necunoscut, valoarea calculată pentru N este fracţionară, se poate trage concluzia că formula moleculară considerată este greşită sau că ea nu reprezintă ionul molecular ci un ion de fragmentare

Scanned with OKEN Scanner

cu număr par de electroni. Aşa de exemplu, valoarea lui N calculată pentru C_7H_5O fiind fracţionară $\left(N = \frac{11}{2}\right)$ arată că e vorba de un ion de fragmentare cu număr par de electroni ($C_6H_5—CO^+$) şi nu de un ion molecular sau un ion de fragmentare cu numărul impar de electroni ($C_7H_5O^+$), fapt indicat dealtfel şi de regula azotului aplicată acestei formule.

4.1.2. Stabilirea grupelor funcţionale şi a unor elemente structurale

4.1.2.1. Determinarea formulei brute a particulelor neutre scindate

Interpretarea unui spectru de masă începe de obicei cu picurile din regiunea maselor mari, deoarece ionii respectivi se formează din ionul molecular M^+ printr-o scindare (de cele mai multe ori de tip S) a unor particule neutre X a căror masă se determină din diferenţa dintre ionul molecular şi ionul de fragmentare $M—X$. Pentru o anumită diferenţă de masă X există mai multe formule brute teoretic posibile. O parte a acestora pot fi însă excluse, ţinînd cont că procesele în care se elimină fragmente bogate în energie sînt foarte puţin probabile. Aşa de exemplu, scindarea unor grupe de atomi ca $|CH_2$ ($M—14$) sau $\overline{N}H$ ($M—15$) sînt improbabile, ele conţinînd cîte un sextet electronic la atomul de carbon sau la cel de azot.

De asemenea, eliminarea consecutivă a doi sau mai mulţi radicali este mult mai puţin probabilă decît cea a unor molecule neutre şi a unui singur radical.

Picurile $M—1$ şi $M—2$ indică scindarea unui atom respectiv a unei molecule de hidrogen, proces comun unui mare număr de substanţe.

Existenţa unor picuri situate cu 3—14 um sau 21—25 um sub picul molecular indică în mod sigur existenţa impurităţilor (vezi şi § 2.2.2.3),

Un pic la M—15 s-ar putea datora eliminării de $CH_2 + H$, CH_3 sau NH. Scindarea în etape a grupei CH_2 (carbenă) şi a unui hidrogen (radical) este exclusă din motive energetice, ca dealtfel şi eliminarea unei grupe neutre $\overline{N}H$. Singura posibilitate de interpretare a picului $M—15$ este scindarea unei grupe CH_3. Aceasta nu înseamnă însă că substanţa în cauză posedă neapărat o grupă metil, întrucît aceasta din urmă se poate adesea forma prin transpoziţia unui atom de hidrogen. Doar în cazurile cînd intensitatea picului $M—15$ este mare, se poate afirma că este vorba de existenţa în moleculă a unei grupe metil uşor scindabile.

Un pic la $M—16$ se interpretează ca provenind din ionul molecular prin eliminarea unui atom de oxigen din combinaţiile ce posedă legături N—O, sau a unei grupe NH_2 în amidele aromatice (şi nu alifatice). Eliminarea unei molecule de CH_4 ca dealtfel în general a oricărei hidrocarburi saturate n-a fost observată.

Pentru a uşura interpretarea picurilor $M—X$ în vederea corelării lor cu diferite grupe funcţionale sau elemente structurale în anexa 6 se

Scanned with OKEN Scanner

prezintă masele principalelor particule neutre scindate, formula de structură a acestora, clasele de substanţe cărora le sînt caracteristice aceste scindări.

Diferite date privind proveniența probei pot fi adesea folosite pentru a exclude o serie de formule brute. Aşa de exemplu, fiind vorba de un produs natural, picul $M-30$ nu poate fi interpretat cu $M-NO$ deoarece nitrozoderivaţii sau nitroderivaţii aromatici, cărora le este caracteristică această fragmentare, sînt foarte rari în natură.

Prezenţa unei grupe funcţionale poate fi determinată în unele cazuri nu prin apariţia unui singur pic ci prin existenţa simultană a două picuri cum ar fi, de exemplu $M-30$ şi $M-58$ care indică scindarea de NO urmată de CO, caracteristică nitroderivaţilor aromatici.

4.1.2.2. Fragmente cheie

Posibilitatea stabilirii unor corelaţii între structura unui compus şi spectrul său de masă, depinde în mare măsură de natura substanţei.

Aşa de exemplu, spectrele de masă ale hidrocarburilor saturate liniare sînt „inexpresive" şi nu pot fi folosite în scopul stabilirii structurii acestor compuşi întrucît pe de o parte, toate fragmentările decurg practic cu aceeaşi probabilitate, iar pe de altă parte ionii formaţi au stabilităţi asemănătoare. Prezenţa grupărilor funcţionale în moleculă cauzează slăbirea unor legături interatomice, ceea ce face ca anumite scindări să fie favorizate energetic faţă de altele. În plus, fragmentele ce conţin heteroatomul provenit din gruparea funcţională au, de regulă, o capacitate mai mare de stabilizare a sarcinii pozitive decît fragmentele de hidrocarbură. Ca urmare în spectrele de masă ale acestor substanţe se vor putea evidenţia o serie de picuri caracteristice ca intensitate sau ca masă. Acestor picuri le corespund fragmente care, odată recunoscute, constituie o cheie pentru determinarea structurii produsului respectiv, numite simbolic de unii autori „fragmente cheie".

Este evident faptul că un fragment permite să se facă aprecieri asupra structurii probei numai în cazul în care el apare într-o grupă foarte mică de compuşi. Aşa de exemplu, un fragment *m/e* 41 căruia în general i se atribuie structura cationului alil $CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$, nu poate fi considerat un „fragment cheie" deoarece, datorită stabilităţii lui mari el se formează din mai multe substanţe foarte diferite ca structură.

În schimb, un pic intens la *m/e* 105 indică existenţa sigură a unei grupe benzoil în moleculă. De asemnea, prezenţa unui pic intens la *m/e* 77 e caracteristică substanţelor ce se fragmentează în ioni fenil.

Şi în regiunea joasă a unui spectru pot apare picuri la mase neobişnuite pentru hidrocarburi, indicînd prezenţa anumitor grupe funcţionale. Aşa de exemplu, un pic la *m/e* 31 nu poate corespunde unui fragment de

Scanned with OKEN Scanner

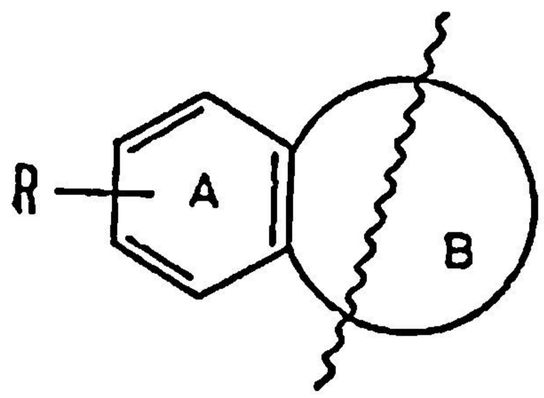
hidrocarbură deoarece ionul $C_2H_7^+$ nu este capabil de existenţă. Singura formulă brută în acord cu această masă este CH_3O. Aşadar prezenţa unui ion cu masa 31 indică o substanţă ce conţine oxigen în moleculă. În mod analog, picuri la *m/e* 33, 34, 35 corespunzătoare ionilor SH^+, SH_2^+, SH_3^+ indică prezenţa sulfului în timp ce picurile *m/e* 35 şi 37 cu intensităţi de 3 : 1 indică prezenţa clorului.

Pentru a uşura identificarea „fragmentelor cheie" McLafferty le-a ordonat într-un tabel în ordinea crescîndă a maselor. În anexa 7 se prezintă „fragmentele cheie" cele mai frecvent întîlnite.

4.1.2.3. Tehnica comparării spectrelor

Compararea spectrului de masă al unei substanţe necunoscute cu spectrul de masă al unui compus cunoscut din aceeaşi clasă, permite adesea stabilirea structurii moleculare a probei necunoscute.

Fie molecula clasei de substanţă reprezentată schematic printr-o parte aromatică (*A*) şi una alifatică (*B*). Supusă impactului electronic, este evident că molecula se va scinda mai uşor la nivelul părţii alifatice (*B*). Ca urmare spectrul de masă va conţine două categorii de picuri corespunzătoare atît ionilor proveniţi din partea alifatică a moleculei (*B*) cît şi fragmentelor ce conţin partea aromatică (*A*).



O grupare *R* situată de exemplu în partea aromatică a moleculei va deplasa picurile *A* ale produsului substituit cu un număr de unităţi de masă corespunzătoare masei lui *R* mai puţin hidrogenul substituit. Dacă picul molecular al substanţei nesubstituite este observabil, atunci şi el va fi deplasat cu acelaşi număr de unităţi de masă pentru compusul substituit. Pe baza diferenţei dintre picurile iniţiale şi picurile deplasate se află masa grupei *R* şi se apreciază natura acesteia, ştiind că CH_3 deplasează cu 14 um, CH_3O cu 30 um, CH_3CO cu 42 um etc.

Această metodă este cunoscută sub denumirea de tehnica comparării sau deplasării spectrului („Shift technique").

Este uşor de înţeles că pentru a putea utiliza această metodă este necesar ca grupa *R* să nu influenţeze prin natura sa procesul de fragmentare al scheletului şi să nu sufere ea însăşi fragmentări interne.

Scanned with OKEN Scanner

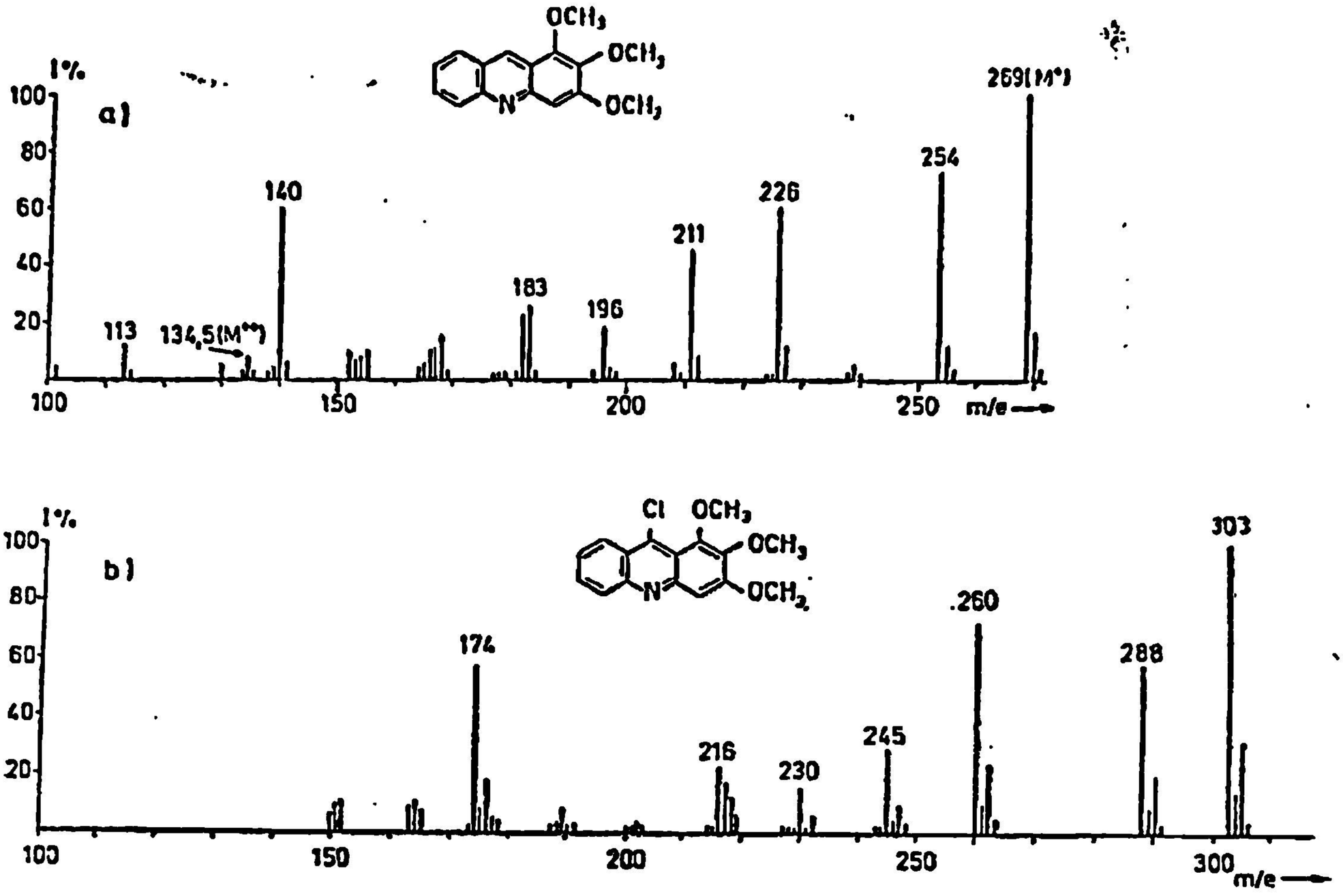


Fig. 4—1. Spectrele de masă ale 1,2,3-trimetoxi-acridinei (a) şi 9-clor-1,2,3-trimetoxi-acridinei (b).

Un exemplu simplu este ilustrat în figura 4—1 unde se observă că picurile *m/e* 254, 226, 211, 183 etc., din spectrul 1,2,3-trimetoxi-acridinei (fig. 4—1*a*) sînt deplasate spre mase mai mari cu 34 um în spectrul 9-clor-derivatului (fig. 4—1*b*).

Tehnica comparării spectrelor este mult utilizată în stabilirea structurii alcaloizilor aparţinînd aceleiaşi clase, întrucît aceştia se deosebesc între ei doar prin existenţa anumitor grupări ca metil, hidroxil, metoxil, acetil, care de regulă nu influenţează în mod apreciabil fragmentările acestora. Aşa de exemplu, comparînd spectrul de masă al ibogaminei a cărei structură era cunoscută (fig. 4—2*a*) cu cele ale ibogainei (fig. 4—2*b*) şi ibogalinei (fig. 4—2*c*) se observă că picurile din regiunea maselor mici sînt aceleaşi în toate 3 spectrele în timp ce picurile din partea superioară a spectrului sînt deplasate cu 30 um în ibogainã (*b*) şi cu 60 um în ibogalinã (*c*). Este uşor de dedus că alcaloizii *b* şi *c* au în plus faţă de *a* una, respectiv două grupări metoxil.

Scanned with OKEN Scanner

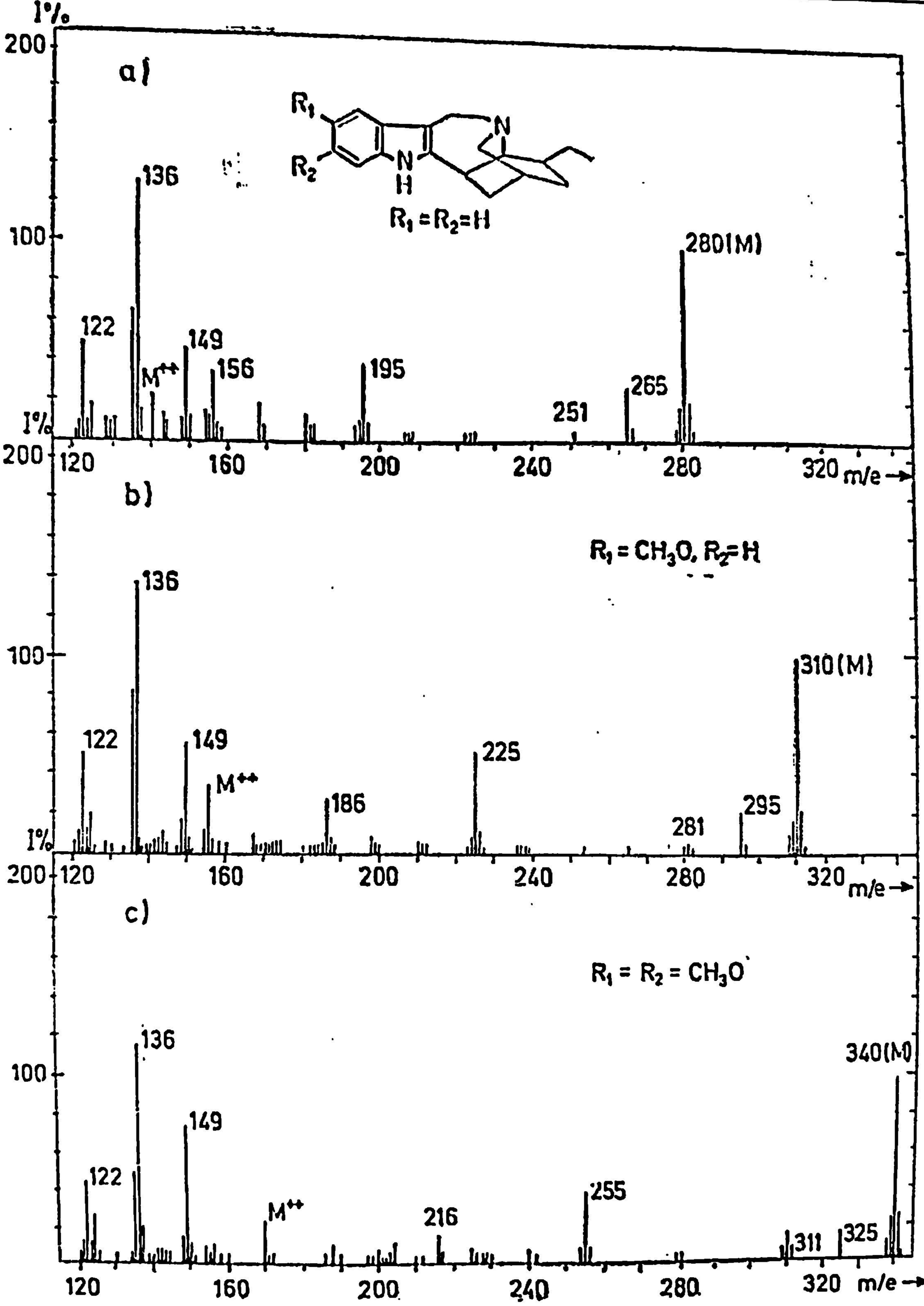


Fig. 4—2. Spectrele de masă ale ibogaminei (a), ibogainei (b) și ibogalinei (c).

Scanned with OKEN Scanner

4.1.3. Analiza critică a tuturor structurilor posibile

Informaţiile obţinute în etapele analizate în paragrafele precedente sînt folosite pentru întocmirea unei liste ce cuprinde toate structurile parţiale sau totale posibile. Aceste structuri sînt apoi analizate pe rînd şi menţinute sau excluse pe baza indicaţiilor spectrului de masă.

O serie de exemple concrete vor fi prezentate la sfîrşitul acestui capitol în paragraful „probleme rezolvate".

Atunci cînd numărul posibilităţilor s-a restrîns este indicat să se cerceteze literatura referitoare la spectrele de masă ale tipurilor de compuşi presupuşi şi să se compare cu spectrul de masă al produsului în cauză. Un ultim pas al postulării structurii este compararea spectrului produsului necunoscut cu cel al unei probe autentice.

4.2. MODIFICĂRI CHIMICE MENITE SĂ UŞUREZE INTERPRETAREA SPECTRULUI DE MASĂ

Datele obţinute din interpretarea spectrului de masă sînt adesea insuficiente pentru postularea unei structuri a compusului. Pe de altă parte, nu toate substanţele au volatilitatea suficient de ridicată pentru a putea fi supuse înregistrării spectrului de masă.

Pentru a obţine indicaţii noi, se procedează la o combinare a spectrometriei de masă cu metoda chimică, constînd în transformarea chimică a probei şi interpretarea spectrului de masă al produsului modificat. Însă în multe cazuri (de exemplu izolarea produşilor naturali) cantitatea de probă avută la îndemînă este atît de mică încît aceste reacţii chimice trebuiesc făcute la scară micro, necesitînd o tehnică de lucru şi o aparatură deosebită. Aşa spre exemplu, locul baloanelor obişnuite de reacţie este luat de nişte tubuşoare de sticlă cu diametrul de 2—3 mm, puţin bombate la capătul închis, care se închid în flacără înainte de începerea reacţiei, transvazarea se execută prin absorbţie în tuburi capilare, distilarea solventului e înlocuită cu evacuarea în vid etc.

Purificarea cantităţilor mici de substanţă e indicat a fi făcută prin cromatografie pe microcoloane şi nu prin cromatografie în strat subţire, deoarece în acest din urmă caz, prin extracţia substanţei de pe adsorbent se antrenează şi o serie de impurităţi care îngreunează sau fac chiar imposibilă interpretarea spectrului. În cazul cînd transformarea unei substanţe e făcută numai în scopul studierii spectrului de masă, se aleg acele reacţii care decurg repede şi unitar, care nu dau produşi ce ar complica spectrul

Scanned with OKEN Scanner

și se procedează la introducerea produsului brut de reacție în spectrometrul de masă.

În cele ce urmează vor fi menționate cîteva din modificările chimice mai des utilizate pentru a ușura elucidarea structurii compușilor organici cu ajutorul spectrometrici de masă.

4.2.1. Obținerea de derivați mai volatili

Așa cum s-a menționat și în § 1.1.3.1, substanțele a căror tensiune de vapori este sub 10^{-6} mm Hg nu pot fi măsurate în spectrometrul de masă chiar dacă se folosește sistemul de introducere directă a probei. De regulă acestea sînt substanțe foarte polare care conțin una sau mai multe grupe OH, NH_2, COOH.

Pentru a le transforma în produși mai puțin polari și deci mai volatili se procedează la înlocuirea atomului de hidrogen al acestor grupe funcționale cu un rest alchil sau acil. Aceste resturi trebuie să îndeplinească două condiții esențiale:

i) să fie cît mai mici pentru a nu mări prea mult masa moleculară a derivatului, care astfel ar necesita timp mai lung pentru înregistrare sau ar putea avea picul molecular situat peste limita de rezoluție a aparatului.

ii) să nu producă modificări esențiale ale fragmentării.

Aceste condiții sînt suficient de bine îndeplinite de grupele metil, acetil și trifluoracetil.

Așa de exemplu, sub acțiunea diazometanului grupa COOH se esterifică în condițiile obișnuite de lucru, iar grupa OH se transformă în OCH_3 în prezența BF_3.

Aminele se metilează cu un amestec de formaldehidă-acid formic.

Fenolii și aminele aromatice se acetilează în condiții normale.

Metilarea se folosește în special în cazul acizilor în timp ce acetilarea e des utilizată pentru alcoolii alifatici, fenoli și amine.

Gruparea trifluoracetil a fost utilizată cu succes în cazul aminoacizilor și peptidelor. Trimetilsilil-derivații alcoolilor și aminelor primare (vezi § 4.2.2) sînt de asemenea folosiți în acest scop.

4.2.2. Obținerea de derivați în scopul determinării greutății moleculare

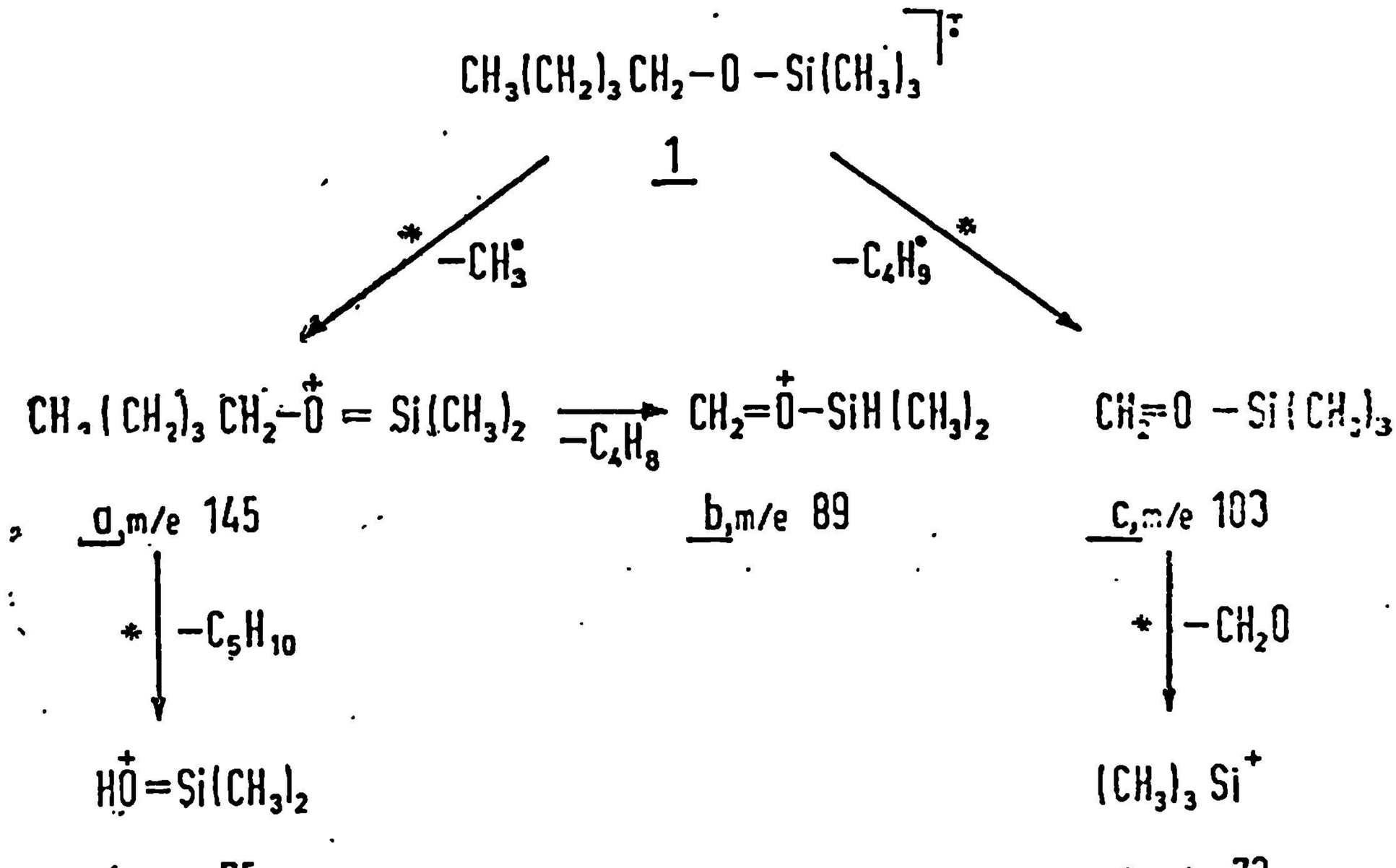
În paragraful 2.2.2. s-a arătat că ionii moleculari ai unor substanțe sînt atît de instabili încît picurile lor moleculare nu pot fi puse în evidență. În aceste cazuri, determinarea greutății moleculare cu mai multă siguranță are loc pe o cale ocolită și anume, prin transformarea într-un derivat care

Scanned with OKEN Scanner

fie că prezintă un ion molecular stabil, fie că se fragmentează într-un mod cunoscut aşa încît greutatea moleculară se poate stabili cu certitudine din fragmente.

Aşa de exemplu, alcoolii se transformă în trimetilsilil-eteri în felul următor:

În figura 4—3 este redat spectrul pentan-1-ol trimetil-silil-eterului *1* ca fiind tipic în seria alcoolilor alifatici. Ionul molecular este foarte mic (în spectrul pentan-1-olului e neobservabil — vezi fig. 3—5*e*) însă picul *M*—15 (*a*, *m/e* 145) poate fi folosit fără dificultate în scopul determinării greutăţii moleculare. Celelalte fragmente indicate de acest spectru (*b*—*e*) sînt caracteristice tuturor trimetilsilil-eterilor alifatici



În acelaşi scop, ca dealtfel şi pentru mărirea volatilităţii, aminoacizii se esterifică, zaharurile se acetilează sau se cetalizează.

Scanned with OKEN Scanner

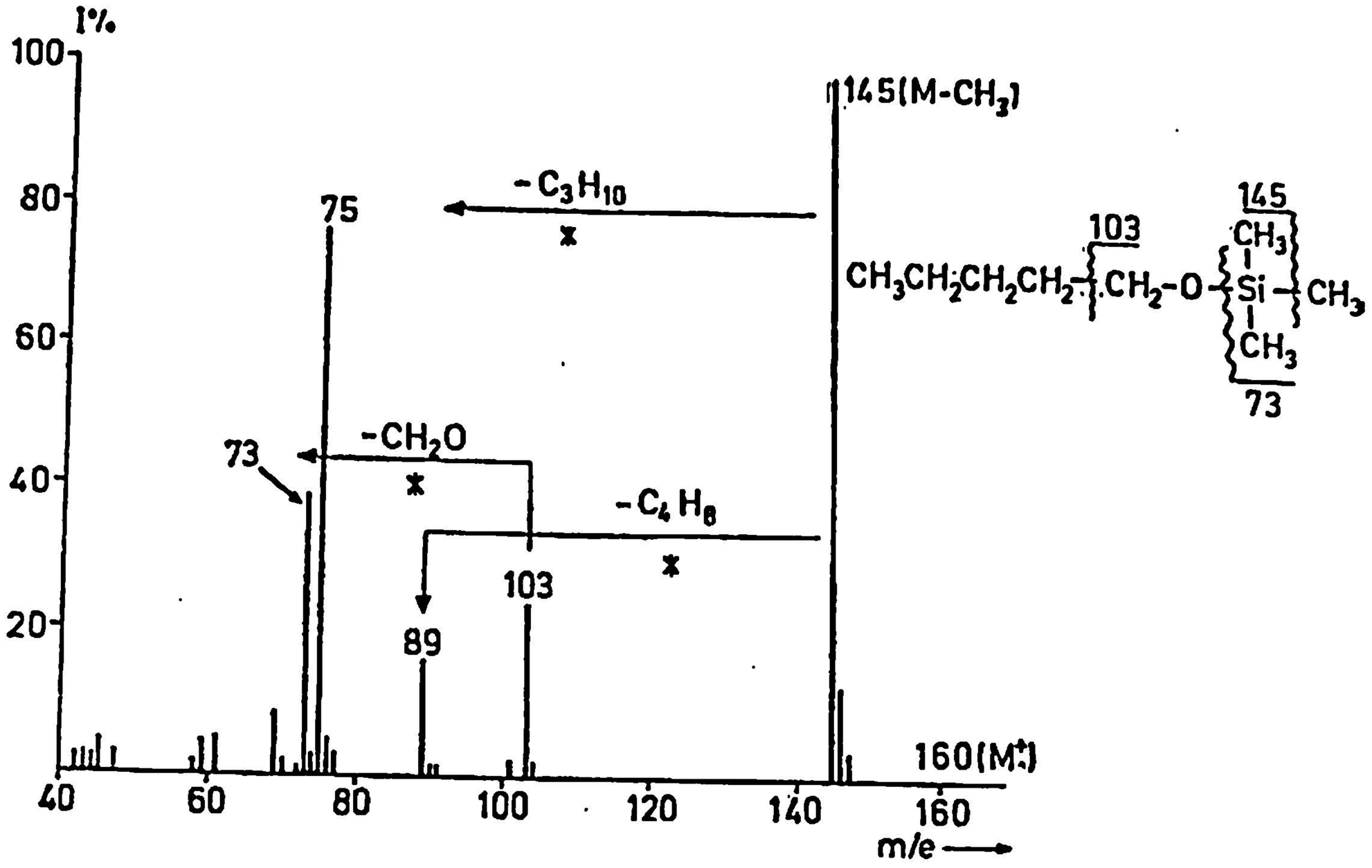


Fig. 4—3. Spectrul de masă al pentan-1-ol trimetilsilil-eterului (1).

4.2.3. Obţinerea de derivaţi în scopul determinării grupelor funcţionale

Pentru analiza funcţională a unui produs necunoscut cu ajutorul spectrometriei de masă se efectuează în micro o serie de reacţii chimice specifice diferitelor funcţiuni şi se înregistrează spectrul de masă al produsului brut transformat. Din diferenţa de greutate moleculară între produsul transformat şi proba iniţială se deduce felul şi numărul grupelor funcţionale existente în moleculă.

În cele ce urmează se prezintă pe scurt cîteva din reacţiile folosite mai des în acest scop.

4.2.3.1. Schimbul hidrogenului activ cu deuteriu

Această reacţie se execută foarte simplu introducînd proba indirect în rezervorul pentru gaze al aparatului, concomitent cu o cantitate de apă grea (D_2O). Atunci cînd se foloseşte sistemul de introducere directă, proba pusă în microcreuzetul de aluminiu sau aur se acoperă cu CH_3OD, se lasă

Scanned with OKEN Scanner

cîteva minute să reacţioneze într-un exicator, apoi se evaporă metanolul în vid. Operaţia se repetă de 3—4 ori după care proba se introduce în aparat cît mai repede posibil, după ce în prealabil în sursa de ioni s-au adus vapori de D_2O prin sistemul de introducere indirectă sau sistemul de introducere a probei de referinţă.

În acest fel se schimbă cu deuteriu hidrogenii mobili din alcooli, fenoli, amine şi acizi. Hidrogenul amidic nu se schimbă decît în prezenţă de catalizatori bazici (NaOD) sau acizi (DCl).

Hidrogenul enolizabil poate fi schimbat cu deuteriu prin tratarea cetonelor sau aldehidelor respective cu D_2O + CH_3OD în prezenţa NaOD sau D_3PO_3/DCl. Datorită tautomeriei ceto-enolice are loc schimbarea cu deuteriu a tuturor hidrogenilor legaţi de atomii de carbon adiacenţi funcţi-

$$R - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - R_1 \longrightarrow R - CD_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CD_2 - R$$

unii carbonil. Reacţia se aplică şi cetonelor aliciclice. În cazul moleculelor mai complexe (de ex. ceto-steroide) reacţia de schimb izotopic decurge uneori şi în alte direcţii fiind necesară multă precauţie în interpretarea spectrelor.

4.2.3.2. Hidrogenarea legăturii C=C

Dintre metodele catalitice cunoscute pentru hidrogenarea legăturii C = C, folosirea Pd/C în alcool este cea mai uzuală în scopul determinării existenţei şi a numărului de duble legături într-un compus necunoscut cu ajutorul spectrometriei de masă. În acest scop se hidrogenează de regulă 1 mg de substanţă într-un ml de alcool, se filtrează catalizatorul, se evaporă o parte din alcool, iar restul soluţiei se adsoarbe pe cărbune spectral, care, după evaporarea solventului, se introduce în spectrometrul de masă. Din diferenţa de masă dintre noul ion molecular şi cel al produsului iniţial se deduce numărul dublelor legături ţinînd cont că hidrogenarea fiecăreia dintre acestea deplasează picul molecular cu 2 um.

4.2.3.3. Reducerea grupelor C=O

Reducerea grupelor C = O din cetone, aldehide, esteri, amide, se realizează cu $LiAlH_4$ în condiţiile obişnuite. Picul molecular al produsului de reducere se poate prezenta în una din următoarele situaţii faţă de picul molecular al substanţei de plecare:

i) cu 2 um în plus, ceea ce indică reducerea unei aldehide sau cetone la CH_2OH respectiv CHOH;

Scanned with OKEN Scanner

ii) cu 14 um în minus, ceea ce indică reducerea unei grupe $RNHCOR'$ la grupa $RNHCH_2R'$;

iii) cu 28 um în minus, ceea ce indică reducerea unei grupe $COOCH_3$ la CH_2OH.

4.2.3.4. Determinarea grupelor OH și NH

Reacțiile folosite pentru determinarea grupelor OH și NH sînt, așa cum s-a arătat în § 4.2.1 și 4.2.2, acetilarea, metilarea și trimetilsililarea.

În urma acetilării, greutatea moleculară a produsului crește cu cîte 42 um pentru fiecare grupă acetil. Ca agent de acetilare se utilizează anhidrida acetică în prezența urmelor de piridină. Grupele OH terțiare nu reacționează cu anhidrida acetică, de aceea în aceste cazuri se folosește trimetilsililarea.

Dacă acetilarea indică numărul total al grupelor OH și NH, metilarea se poate conduce specific pentru amine pe de o parte și pentru alcooli pe de altă parte. Aminele primare și secundare se metilează cu formaldehidă-acid formic după Eschweiler-Clarke. Produșii de metilare au greutatea moleculară mărită cu cîte 14 um pentru fiecare grupare NH. Metilarea alcoolilor alifatici primari și secundari se face cu diazometan în eter anhidru, la rece, în prezența BF_3.

Fenolii se metilează cu dimetilsulfat în soluție alcalină. Reacția nu decurge cantitativ însă, prezența picurilor moleculare deplasate cu cîte 14 um pentru fiecare grupă OH permite determinarea numărului acestor grupe chiar dacă în spectru sînt prezente și picurile moleculare ale fenolului nereacționat.

4.2.4. Obținerea de derivați în scopul modificării modului de fragmentare

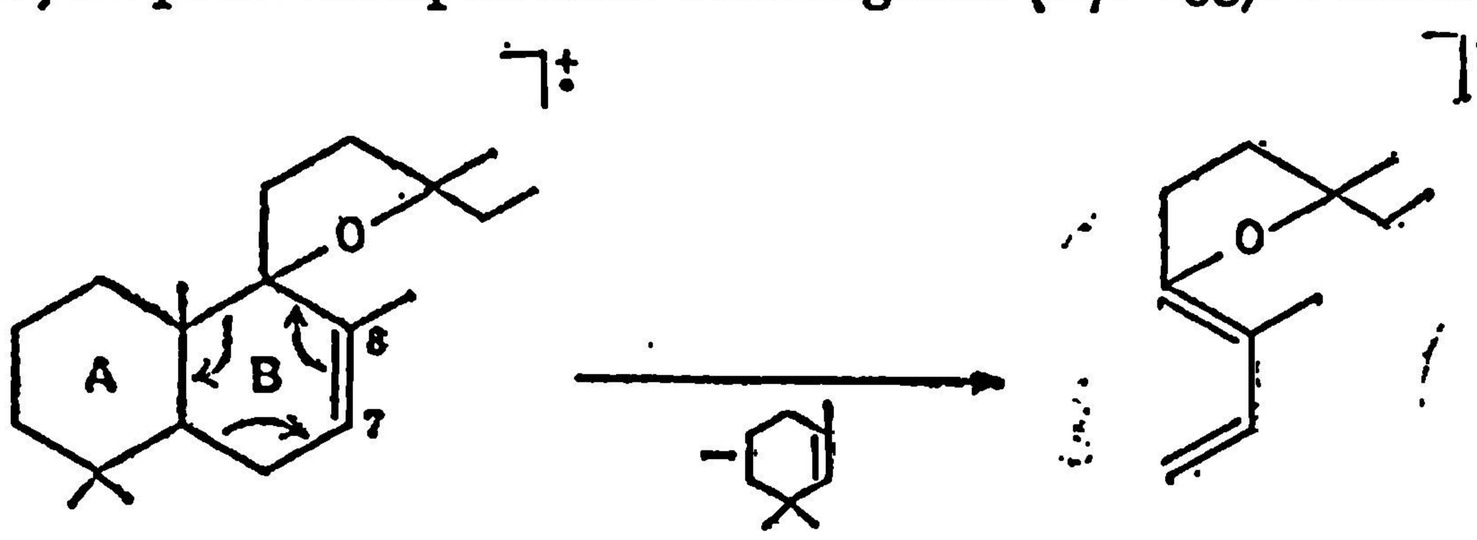
Din capitolele precedente a reieșit că în multe cazuri fragmentarea tipică a unui anumit schelet este radical modificată de prezența unor grupări funcționale. În acest subcapitol vor fi prezentate cîteva reacții ce permit transformarea compușilor în derivați cu spectre esențial modificate, de regulă simplificate sau care prezintă „fragmente-cheie" utile pentru stabilirea structurii.

4.2.4.1. Hidrogenare. Dehidrogenare

S-a menționat că spectrele de masă ale olefinelor se deosebesc neesențial de ale parafinelor analoage așa încît hidrogenarea olefinelor în vederea stabilirii structurii nu are sens. În schimb, spectrele compușilor aliciclici nesaturați se deosebesc mult de ale celor saturați, primii avînd caracteristice picuri corespunzătoare icnilor formați prin scindarea retro-Diels-Alder (§ 2.3.5.1) în timp ce cei din urmă au spectre mai puțin expresive. Acest

Scanned with OKEN Scanner

fapt permite ca în multe cazuri (terpene, alcaloizi) să se poată stabili structura compusului nesaturat prin compararea spectrului său de masă cu a analogului hidrogenat. Aşa de exemplu, s-a constatat că spectrul grindelenului (2) prezintă un pic caracteristic la *m/e* 166 în timp ce dihidroderivatul său nu conţine picul corespunzător dihidrogenat (*m/e* 168). Formarea ionului



I *m/e* 166

m/e 166 printr-o scindare retro-Diels-Alder a ionului molecular este foarte plauzibilă ceea ce sugerează că legătura dublă trebuie să fie situată în inelul B, mai precis, în poziţia 7,8 fapt confirmat şi pe alte căi.

Dehidrogenarea se foloseşte în special în cazurile în care compusul conţine alicicluri condensate cu cicluri aromatice. Prin dehidrogenare se aromatizează o parte din aliciclurile vecine cu inelul aromatic aşa încît spectrul produsului dehidrogenat va conţine fragmente-cheie generate de partea aromatică a moleculei. Prin aceasta se uşurează mult recunoaşterea scheletului de bază al moleculei. Metoda s-a aplicat cu succes în cazul alcaloizilor.

4.2.4.2. Modificarea grupelor funcţionale

Un spectru de masă este cu atît mai complicat cu cît molecula are mai multe grupări funcţionale care pot influenţa fragmentarea. Dacă se urmăreşte stabilirea structurii unui compus necunoscut este indicat ca grupările funcţionale să se înlocuiască treptat cu hidrogen, simplificînd treptat spectrul, pînă cînd în cele din urmă se obţine spectrul scheletului de bază.

Aşa de exemplu, grupele hidroxil din alcoolii primari şi secundari se înlocuiesc cu hidrogen prin reacţia clasică de tosilare în piridină anhidră şi reducerea tosil-derivatului cu $LiAlH_4$

$$R-OH + pCH_3-C_6H_4-SO_2Cl \longrightarrow ROSO_2-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} R-H$$

Deşi prezenţa atomilor de halogen într-o moleculă nu complică interpretarea spectrelor de masă, fragmentarea dominantă a derivaţilor halogenaţi fiind scindarea legăturii C—*X*, dacă este cazul ei se pot îndepărta prin reacţia cu hidrură de litiu şi aluminiu.

Scanned with OKEN Scanner

O altă modalitate de simplificare a spectrelor de masă se realizează prin reducerea cu $LiAlH_4$, a grupelor ce conţin duble sau triple legături polarizabile ca C = O, C ≡ N. Din aldehide, cetone, esteri, cloruri de acizi şi lactone se obţin alcooli, iar din amide şi nitrili, amine. În timp ce produşilor de plecare le era caracteristică fragmentarea de tip McLafferty (datorită prezenţei dublei legături), derivaţii reduşi suferă de preferinţă scindări α cu formarea fragmentelor $CH_2 = \overset{+}{O}H$ (*m/e* 31) respectiv $CH_2 = \overset{+}{N}H_2$ (*m/e* 30). Produşii de reducere pot fi şi ei la rîndul lor modificaţi adecvat în continuare (vezi de ex. § 4.2.3.4).

Spectrele cetonelor, în special ale celor aliciclice, sînt destul de complicate. S-a observat că etilen-cetalii corespunzători prezintă spectre de masă foarte simple (vezi şi § 2.3.5.3). Figura 4—4 ilustrează acest fapt în cazul transdecalin-2-onei (*3*) şi a cetalului corespunzător (*4*).

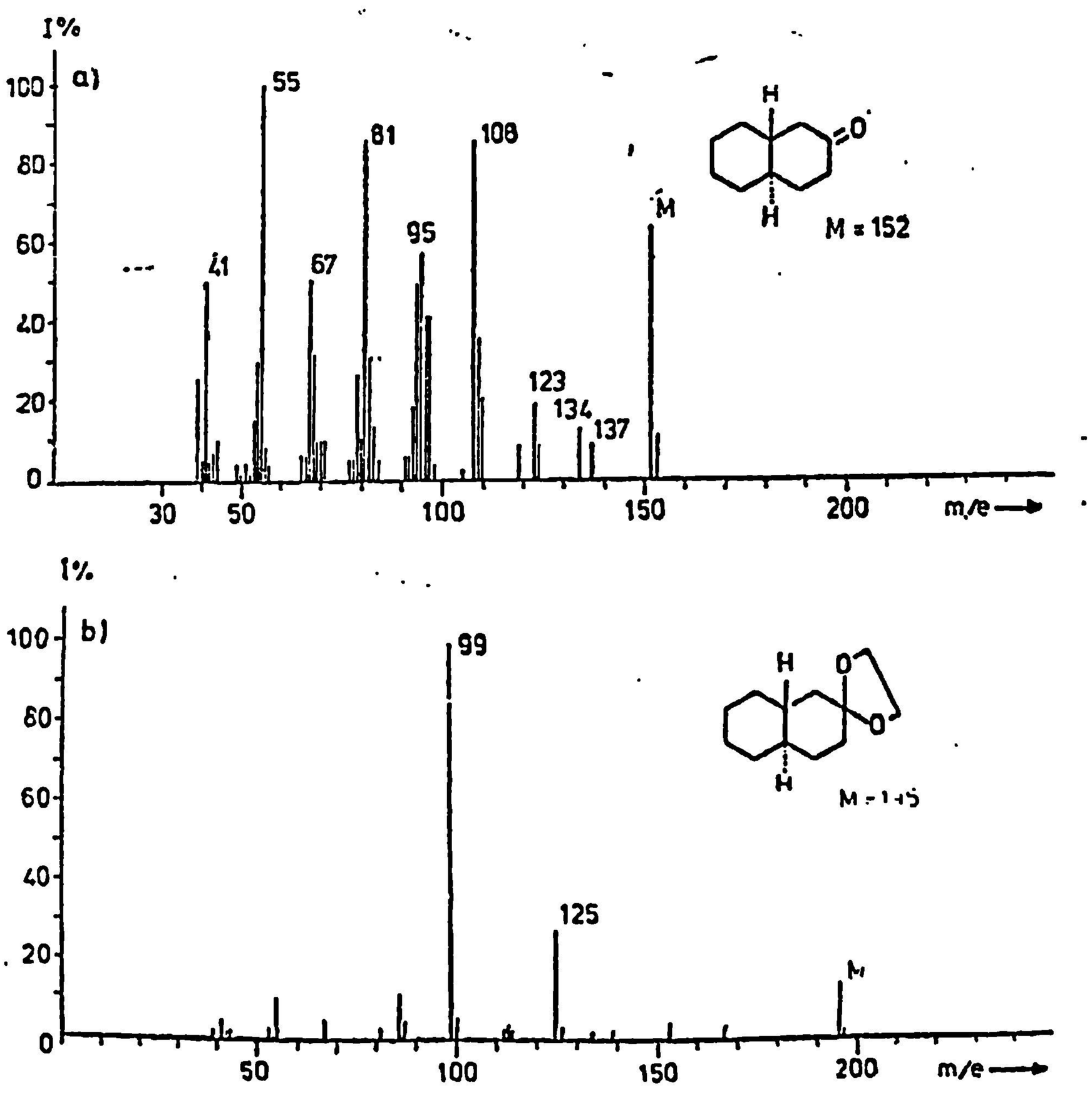


Fig. 4—4. Spectrul de masă al trans-decalin-2-onei (*3*) şi al etilen-cetalului corespunzător (*4*)

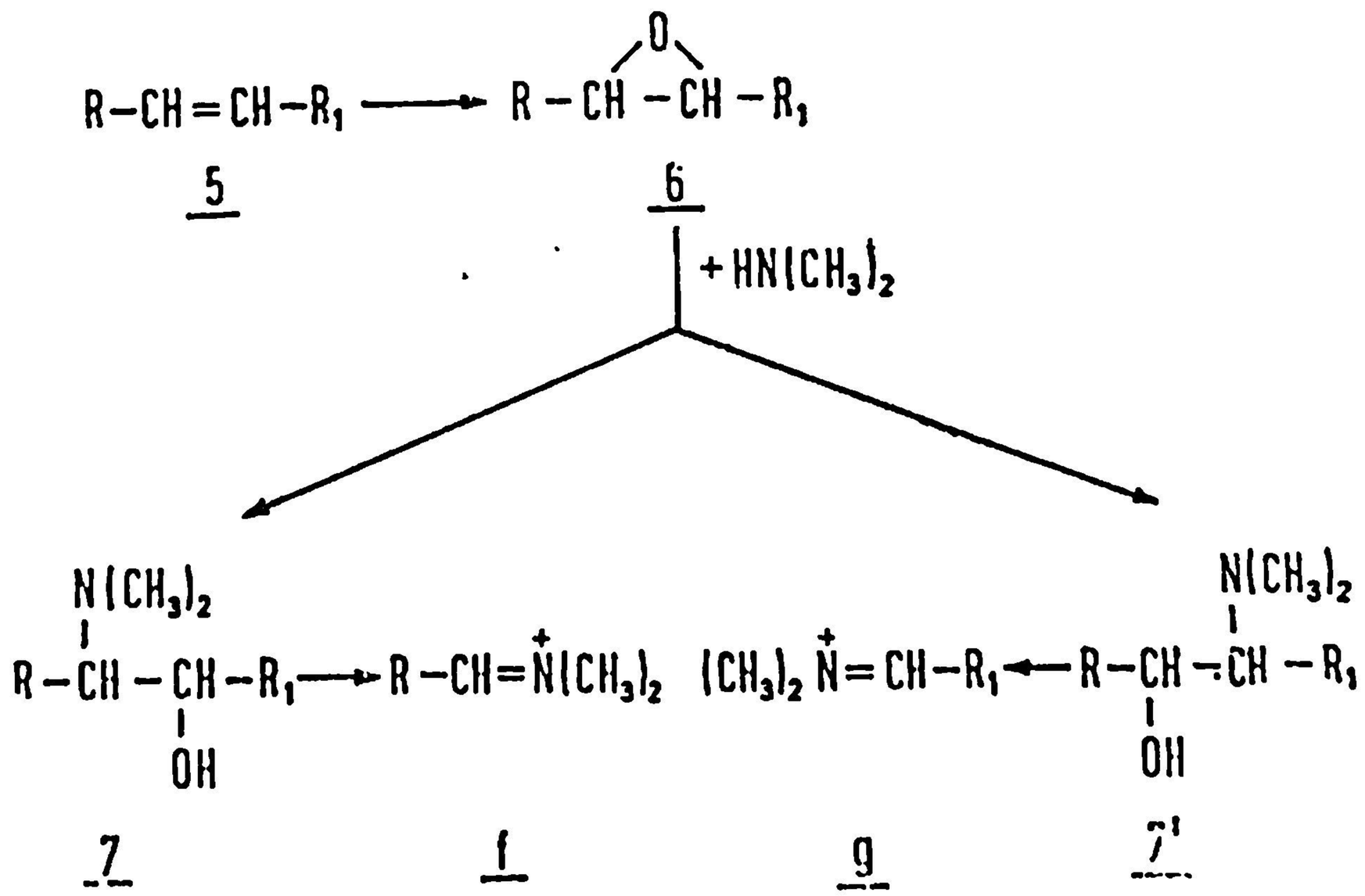
Simplitatea spectrelor se datorește faptului că sistemul dioxolanic format stabilizează foarte bine sarcina pozitivă. Formarea și formularea ionilor *m/e* 99 și 125 din spectrul compusului 4 sînt identice cu cele ale ionilor *j* și *m* din spectrul etilencetalului androstan-3-onei (vezi fig. 2—19).

Studierea fragmentării etilencetalilor ceto-steroidelor ce posedă grupa ceto în diferite poziții ale scheletului steranic, a permis desprinderea unor concluzii analitice foarte utile în stabilirea structurii cetonelor steroide (Pentru detalii vezi bibliografia 20 p. 251).

4.2.4.3. Stabilirea poziției legăturii duble și triple

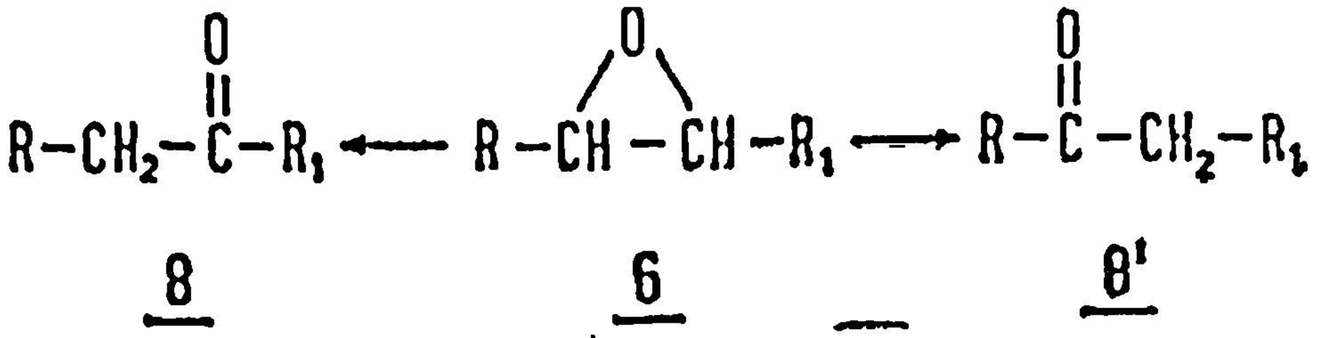
În § 3.1.1.3 s-a menționat că datorită migrării dublei legături C = C în ionul molecular al unei olefine, este imposibilă stabilirea poziției acesteia pe baza spectrului de masă. De aceea se recomandă ca în acest scop, legătura dublă să fie transformată chimic în grupări care să genereze ioni caracteristici și stabili.

Într-un procedeu olefina asimetrică *5* este transformată în epoxidul *6*, iar ultimul tratat cu dimetilamină formează un amestec de dimetilamino-alcooli vicinali (*7* și *7'*). Întrucît principalul mod de fragmentare al acestora este ruperea legăturii dintre funcțiunea alcool și amino cu păstrarea sarcinii la aceasta din urmă, recunoașterea celor două fragmente aminice *f* și *g* definește automat poziția dublei legături în olefina originală.



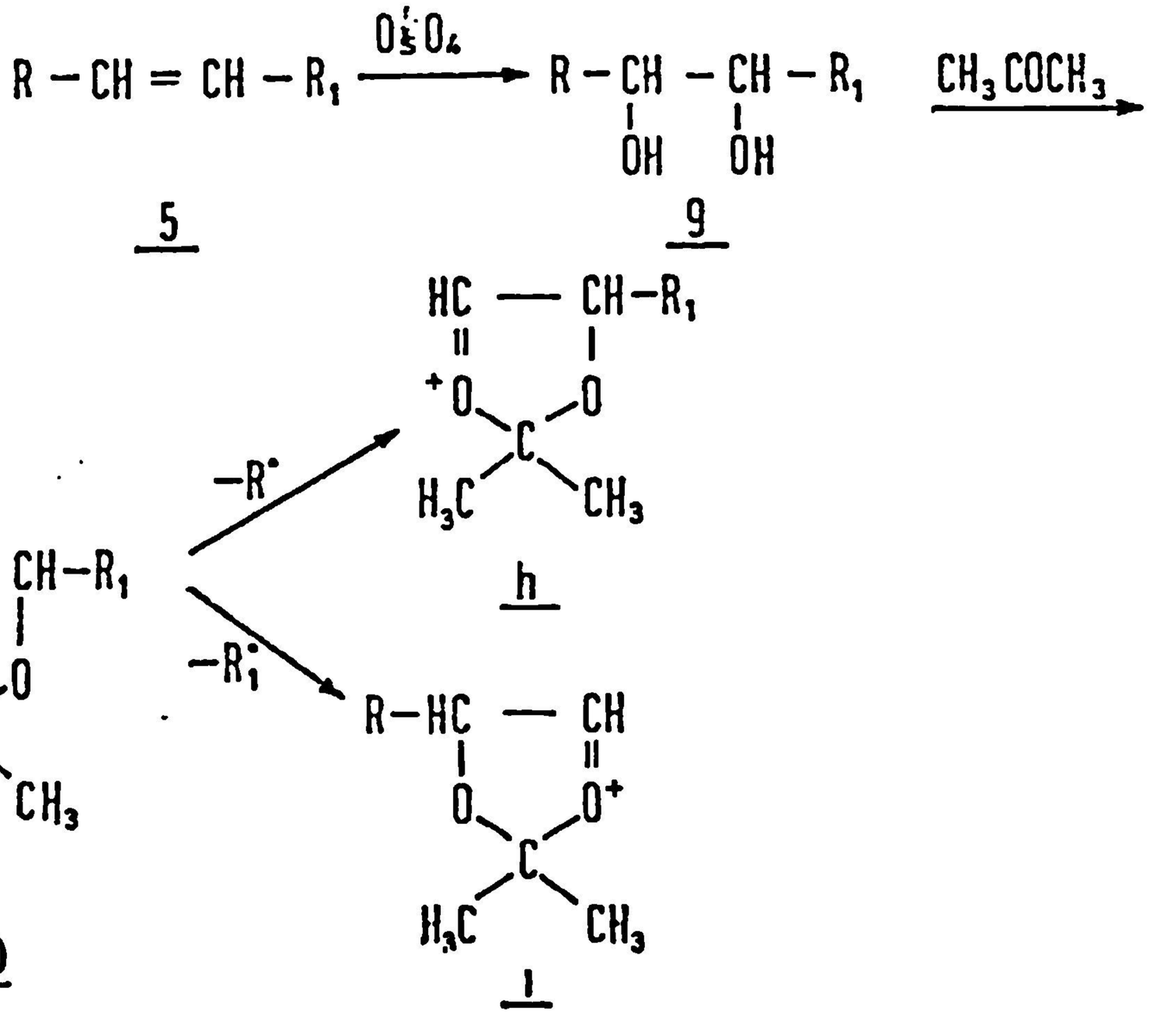
Scanned with OKEN Scanner

O altă metodă constă în transpunerea epoxidului asimetric *6* într-un amestec de două cetone izomere (*8* şi *8'*) care apoi fără purificare se introduce în spectrometrul de masă. Fragmentele formate (scindare α, transpoziţie McLafferty) deşi provenite dintr-un amestec de substanţe permit, cu oarecare dificultate, stabilirea poziţiei dublei legături. Prima metodă este însă mult mai convenabilă.



8 6 8'

În fine, o a treia metodă constă în oxidarea olefinei *5* cu tetroxid de osmiu la diolul vicinal *9*, care prin condensare cu acetonă trece în O-izopropiliden derivatul *10*. Poziţia dublei legături se deduce din prezenţa ionilor *h* şi *i* formaţi prin scindarea radicalilor *R* respectiv R_1



5 9

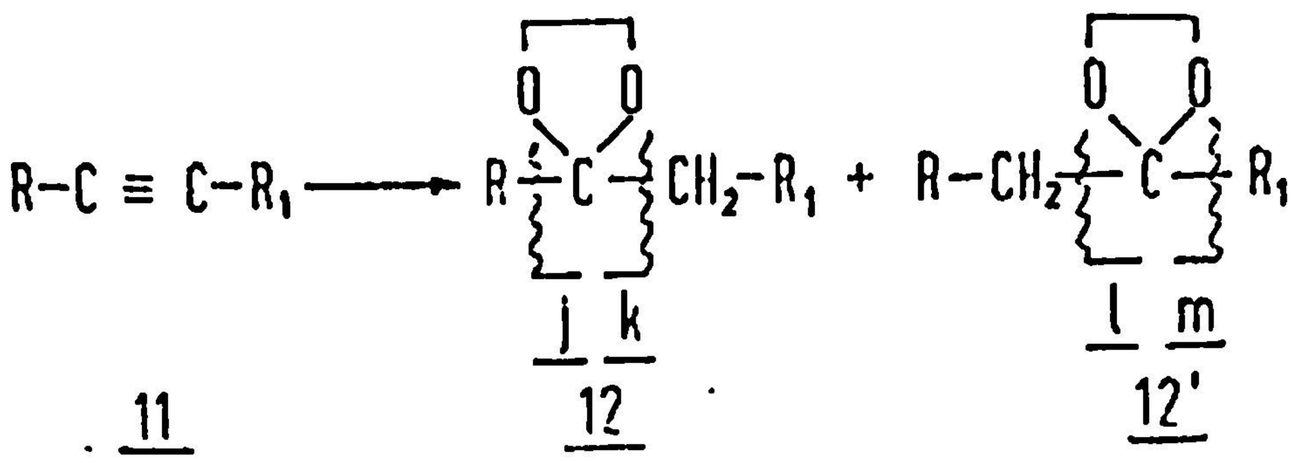
10 h i

Localizarea unei duble legături aflate într-un sistem aliciclic se poate face adesea prin compararea spectrelor unui produs de hidrogenare catalitică şi de deuterare din deplasarea fragmentelor deuterate cu 2 um spre mase mai mari. Ca agent de deuterare se foloseşte deutero-diimida care permite o deuterare exclusivă a dublei legături, fără a implica atomii de

Scanned with OKEN Scanner

hidrogen vecini dublei legături, care la o deuterare catalitică se schimbă parţial cu deuteriu (vezi § 4.2.4.4).

Tripla legătură se localizează hidratînd dialchil-acetilenele *11* în pre-



11 12 12'

zenţa etilenglicolului cînd se formează un amestec de doi cetali izomeri *12* şi *12'*. Aceştia prin scindare α dau naştere la 4 ioni (*j-m*) care permit să se deducă poziţia legăturii triple.

*

Degradarea oxidativă sau hidrolitică, mult utilizată în chimie, are aplicaţii mai limitate în combinarea cu spectrometria de masă deoarece fie că se obţin amestecuri dificil de analizat, fie că se formează compuşi foarte puţin volatili (acizi, alcooli).

4.2.4.4. Marcarea

Una dintre metodele mai des utilizate în ultimii ani, în vederea stabilirii cu certitudine a modului de fragmentare, constă în marcarea moleculelor cu un izotop stabil mai greu în poziţii convenabile şi studierea spectrului de masă a compusului marcat. Marcările mai frecvente se fac cu $^{2}H(D)$, ^{13}C, ^{15}N, ^{18}O.

Spectrele de masă ale produşilor deuteraţi (cei mai numeroşi produşi marcaţi) au permis elucidarea mecanismului unui mare număr de fragmentări, în special a celor ce decurg cu transpoziţii ale atomilor de hidrogen (Tip *T* şi *DT*). Pe parcursul acestei cărţi au fost descrise mai multe exemple de acest fel fără a se discuta modul în care s-a realizat marcarea cu deuteriu.

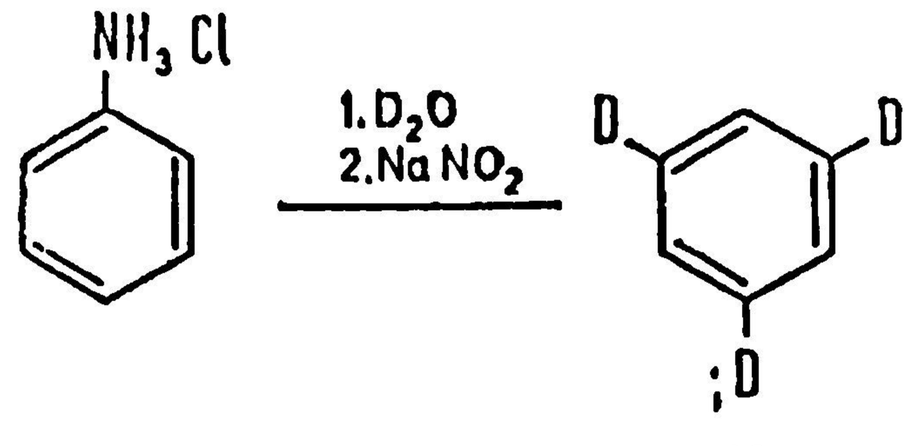
Metodele de deuterare se pot grupa în 3 categorii: metode de schimb izotopic, metode reductive şi metode speciale.

Din prima categorie de metode ar fi de amintit în primul rînd schimbarea hidrogenilor mobili, descrisă în § 4.2.3.1.

Hidrogenii activi din nucleele aromatice cum ar fi de exemplu cei din poziţiile orto şi para ale clorhidratului de anilină se schimbă cu deuteriu

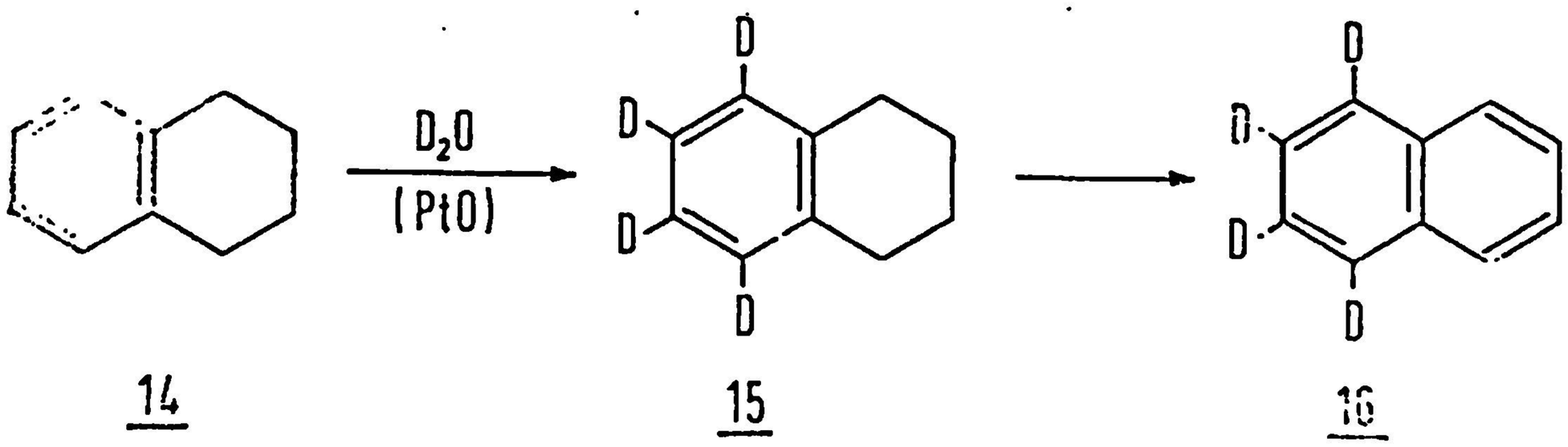
Scanned with OKEN Scanner

prin tratare cu D_2O la temperatură ridicată, obținîndu-se, după diazotare, 2,4,6-d_3-benzen (*13*).



13

O altă metodă care permite schimbul hidrogenilor aromatici constă în tratarea derivatului cu D_2O în prezența oxidului de platină. În acest fel, tetralina (*14*) a fost transformată în d_4-derivatul *15* și apoi dehidrogenată la d_4-naftalina (*16*).



14 15 16

Protonii benzilici se schimbă în atmosferă de deuteriu în prezența paladiului pe cărbune.

Schimbarea selectivă a hidrogenilor alifatici cu deuteriu este dificilă și poate fi realizată de regulă doar pentru hidrogenii terțiari folosind D_2SO_4.

Metodele reductive sînt mai numeroase incluzînd în primul rînd deuterarea catalitică (Pd/C) a dublelor legături C =′C. De remarcat că în seria olefinelor liniare, datorită mobilității legăturii duble, numărul atomilor de deuteriu introduși este mai mare decît cel așteptat. Așa de exemplu, în cazul oleatului de metil deuterat astfel, s-a observat prezența în moleculă a 11 atomi de deuteriu. Acest neajuns este înlăturat dacă se reduce dubla legătură cu deutero-diimidă (DN = ND) sau deutero-diboran ($D_2B—BD_2$).

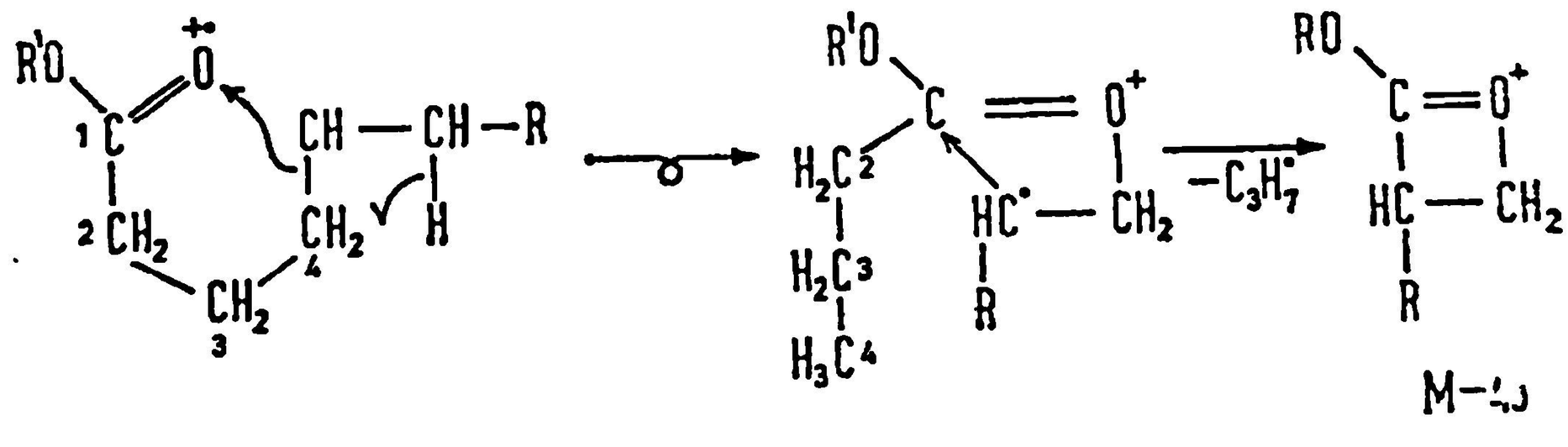
Scanned with OKEN Scanner

Olefinele ciclice suferă şi ele alături de deuterarea dublei legături şi un schimb izotopic a hidrogenilor neolefinici, însă în proporţie mult mai mică decît analogii liniari, schimbul implicînd numai poziţiile din imediata vecinătate a dublei legături (poziţii alilice).

Restul metodelor reductive sînt cele clasice folosind însă reactivi deuteraţi cum ar fi: litiu în deutero-amoniac (duble legături α, β -nesaturate), zinc în acid deutero-acetic (înlocuirea halogenilor situaţi în α faţă de o grupă carbonil sau a halogenilor aromatici), deuterură de litiu şi aluminiu (derivaţi carbonilici, halogen-derivaţi, epoxizi etc.), borodeuterură de sodiu, sodiu în O-deutero-izopropanol (metili angulari) etc.

În fine, ultima grupă de metode de deuterare este cea care foloseşte reactivi deuteraţi pentru reacţii oarecum mai speciale, ca de exemplu d_2-diazometanul, d_3-iodură de metil, perdeutero-butadienă, d_6-dimetil-sulfat etc.

Marcarea compuşilor organici cu ^{13}C permite, printre altele, stabilirea mecanismelor de fragmentare în transpoziţiile de schelet. Aşa de exemplu, lucrînd cu compuşii adecvat marcaţi cu ^{13}C s-a constatat că ionul $M-43$, prezent în spectrele esterilor proveniţi din acizi superiori saturaţi cu catenă liniară, se formează, în mod surprinzător, prin expulzarea atomilor C—2, C—3 şi C—4 împreună cu un atom de hidrogen, şi nu prin eliminarea unui radical propil din coada lanţului cum s-ar crede la prima vedere. Pentru raţionalizarea acestor date s-a propus următorul mecanism:

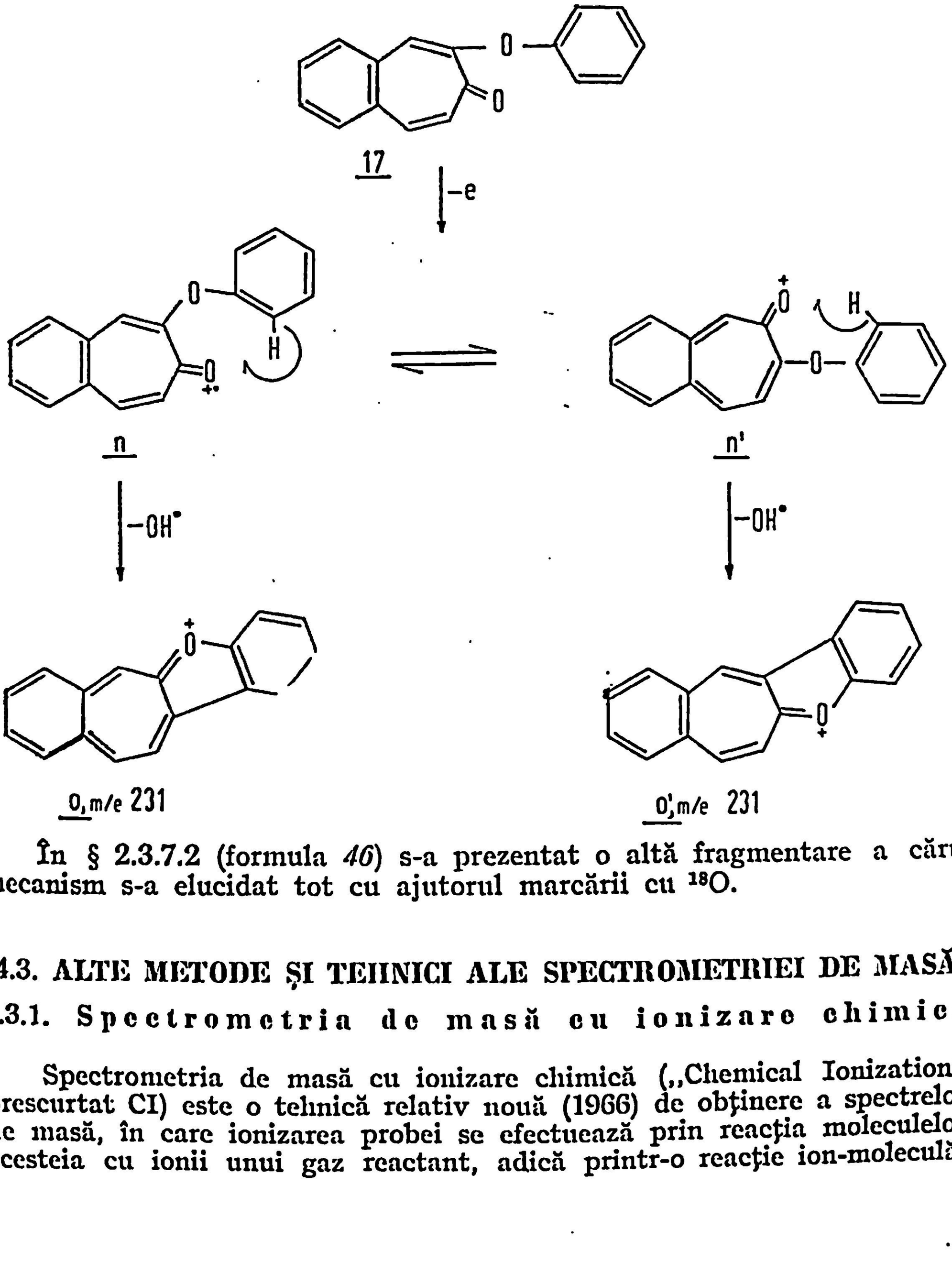


Folosirea ^{15}N în vederea marcării compuşilor cu azot şi-a găsit aplicaţii în studiul spectrelor de masă ale peptidelor sintetizate cu amino-acizi marcaţi, precum şi al stabilirii modului de fragmentare al unor substanţe ce conţin mai mulţi atomi de azot (vezi un exemplu în § 2.3.7.2).

Studiul compuşilor marcaţi cu ^{18}O a permis elucidarea multor mecanisme de fragmentare, în special în cazurile cînd produsul conţine doi sau mai mulţi atomi de oxigen. Aşa de exemplu, s-a observat că spectrul de masă al 2-fenoxi-4,5-benzotroponei (*17*) conţine un fragment semnificativ la *m/e* 231 (M—OH). Prin înlocuirea alternativă a fiecărui atom de oxigen cu ^{18}O s-a demonstrat că eliminarea radicalului hidroxid include în egală măsură ambii atomi de oxigen. Hidrogenul implicat provine din poziţia

Scanned with OKEN Scanner

orto a inelului aromatic, așa cum s-a dovedit prin deuterare. Aceste date sugerează că sub impactul electronic are loc o migrare a fenilului de la un atom de oxigen la celălalt, ionul molecular fiind de fapt un amestec de echilibru al componentelor *n* și *n'* care elimină radicalul hidroxil cu formarea ionilor *o* și *o'*.



În § 2.3.7.2 (formula *46*) s-a prezentat o altă fragmentare a cărui mecanism s-a elucidat tot cu ajutorul marcării cu ^{18}O.

4.3. ALTE METODE ȘI TEHNICI ALE SPECTROMETRIEI DE MASĂ

4.3.1. Spectrometria de masă cu ionizare chimică

Spectrometria de masă cu ionizare chimică („Chemical Ionization" prescurtat CI) este o tehnică relativ nouă (1966) de obținere a spectrelor de masă, în care ionizarea probei se efectuează prin reacția moleculelor acesteia cu ionii unui gaz reactant, adică printr-o reacție ion-moleculă.

Scanned with OKEN Scanner

Schema unui spectrometru de masă cu ionizare chimică este relativ simplă, fiind necesare doar cîteva modificări la spectrometrul de masă standard. Aceste modificări sînt impuse de faptul că presiunea în sursa de ioni trebuie să fie de ordinul a 1 mm Hg (în spectrometrul cu impact electronic presiunea este 10^{-5} — 10^{-6} mm Hg). Cum în analizatorul aparatului presiunea trebuie menţinută şi în acest caz la 10^{-5} mm Hg (pentru a permite zborul nestingherit al ionilor) sînt necesare pompe de difuzie suplimentare. În plus, fanta de intrare a electronilor şi cea de ieşire a ionilor din camera de ionizare trebuiesc micşorate. Restul părţilor componente ale aparatului sînt cele standard.

Principiul metodei constă în bombardarea cu un flux de electroni de energie ridicată (50—500 eV) a unui amestec format dintr-un gaz reactant şi proba adusă în stare gazoasă. Raportul celor două componente în amestec este respectiv de ~ 10^3:1. Sub impactul electronic se ionizează teoretic atît gazul reactant cît şi proba. Însă din cauza excesului însemnat al gazului reactant, în mod practic se formează numai ionii acestuia care reacţionează apoi fie între ei fie cu moleculele neionizate ale gazului reactant şi ale probei, formînd o serie de ioni înregistraţi în spectrul de masă.

Aşa de exemplu în cazul cînd gazul reactant este metanul, se formează ioni CH_3^+, CH_4^+, CH_5^+ etc. în următoarele reacţii:

$$CH_4 + e \rightarrow CH_4^+ + 2e$$

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + \dot{C}H_3$$

$$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$$

$$CH_2^+ + 2CH_4 \rightarrow C_3H_5^+ + 2H_2 + H^\bullet$$

$$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_4^+ + H_2$$

$$CH_3^+ + 2CH_4 \rightarrow C_3H_7^+ + 2H_2$$

Cei mai abundenţi ioni sînt CH_5^+ şi $C_2H_5^+$ care reprezintă ~ 90% din totalul ionilor.

Aceşti ioni suferă multe ciocniri cu pereţii sursei de ioni, însă o parte din ei se ciocnesc şi cu moleculele probei cauzînd fie un transfer de proton,

$$CH_5^+ + XH \rightarrow XH_2^+ + CH_4$$

$$C_2H_5^+ + XH \rightarrow XH_2^+ + C_2H_4$$

Scanned with OKEN Scanner

fie un transfer de ioni de hidrură:

$$C_2H_5^+ + XH \rightarrow X^+ + C_2H_6$$

Aceste reacții de transfer de protoni și ioni de hidrură sînt exoterme și excesul de energie se distribuie între produșii de reacție ionici și neutri formați. Energia ce revine ionilor XH_2^+ și X^+ este suficientă pentru a produce o serie de scindări ale acestora generînd ioni caracteristici pentru proba XH:

$$XH_2^+ \rightarrow X^+ + H_2$$
$$XH_2^+ \rightarrow A^+ + C$$
$$X^+ \rightarrow B^+ + D$$
$$\cdots\cdots\cdots$$

Ionii XH_2^+, X^+, A^+, B^+ ... formează spectrul de masă cu ionizare chimică a substanței XH. De remarcat că primii 2 ioni din această serie nu sînt altceva decît speciile $M+1$ și respectiv $M-1$, unde M este ionul molecular al probei.

Ca și spectrul de masă cu impact electronic, spectrul de masă cu ionizare chimică este caracteristic fiecărei substanțe, acesta din urmă depinzînd însă și de natura gazului reactant.

Comparînd spectrele de masă cu impact electronic (prescurtat EI „electron impact") cu cele obținute folosind tehnica ionizării chimice (CI) se desprind următoarele caracteristici:

i) Spectrele de masă CI nu prezintă ioni moleculari M^+.

ii) Ionii $(M+1)^+$ sau $(M-1)^+$ din spectrele CI sînt mai abundenți ca ionii M^+ din spectrele EI.

iii) Spectrele de masă CI sînt în general mai simple și prezintă mai puține fragmente decît spectrele de masă EI.

Aceste diferențe dintre cele două tipuri de spectre sînt ilustrate în fig. 4—5 în cazul particular al 1-decanolului. Se observă că în timp ce în spectrul de masă EI nu apare nici un pic caracteristic ionului molecular M^+, *m/e* 158, în spectrul de masă CI apare destul de intens picul $M-1$ (*m/e* 157). Acest fapt ilustrează cea mai importantă caracteristică a spectrelor de masă CI și anume, posibilitatea determinării greutății moleculare a produșilor necunoscuți în cazurile în care spectrul de masă EI nu prezintă picuri moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

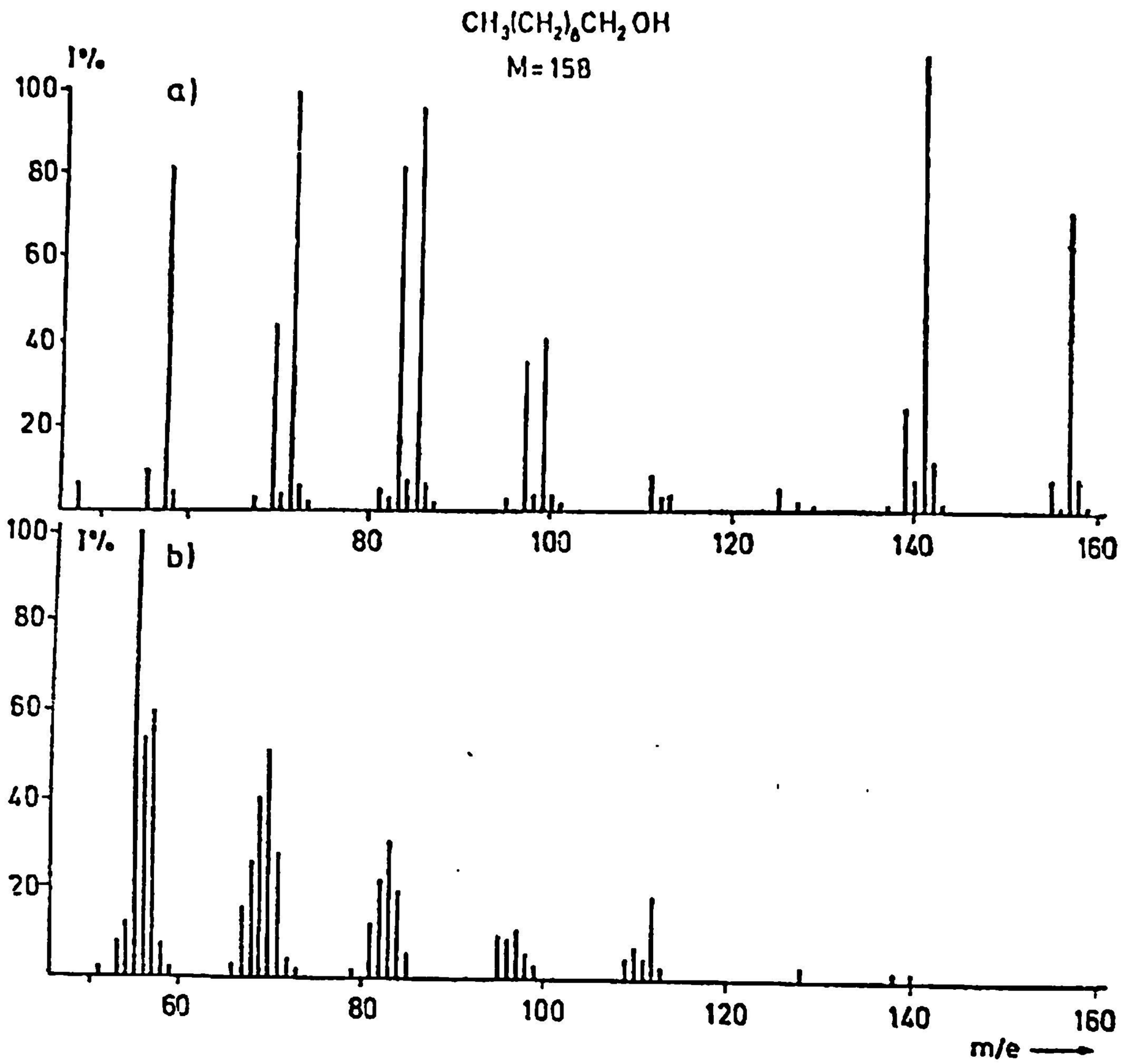


Fig. 4—5. Spectrul de masă cu ionizare chimică (a) şi cu impact electronic (b) al 1-decanolului.

4.3.2. Spectrometria de masă cu ionizare în cîmp

Ionizarea în cîmp („Field Ionization" prescurtat FI) se realizează prin interacţiunea moleculelor cu cîmpuri electrice înalte, de ordinul 10^7—10^8 V/cm.

Schema de principiu a unei surse de ionizare cu cîmp este redată în fig. 4—6. Partea cea mai importantă o constituie o anodă (*A*) emiţătoare de cîmpuri electrice înalte („field ion emitter") bine stabilizată la un potenţial pozitiv cuprins între +2 şi +6 KV. Ca anodă emiţătoare pot servi ace metalice şi sîrme foarte fine, lamele metalice foarte ascuţite. Gradul de ascuţire al anodei este o caracteristică foarte importantă întrucît, la poten-

Scanned with OKEN Scanner

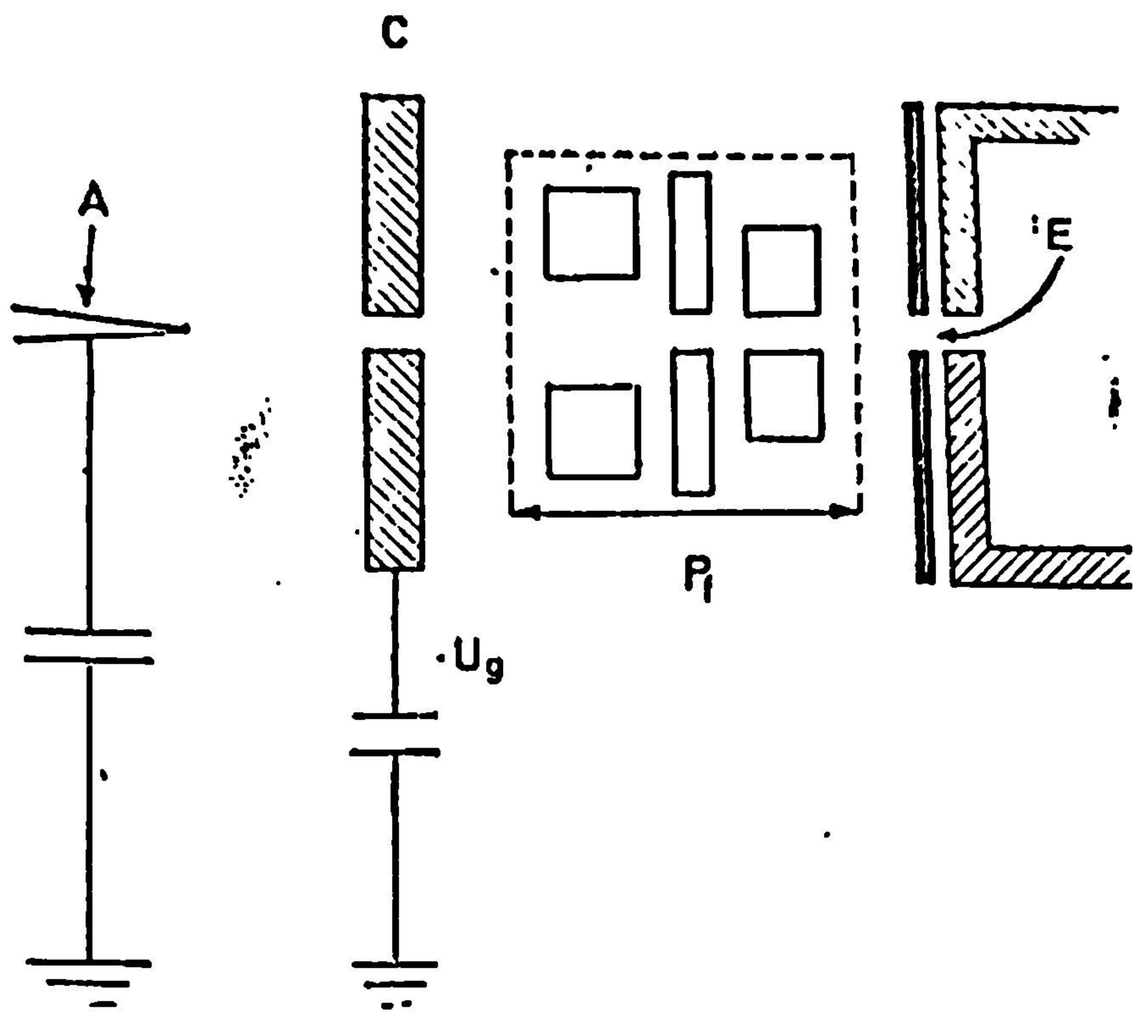


Fig. 4—6. Schema de principiu a unei surse de ionizare în cîmp. A-anodă emițătoare de cîmp; C-catodă; P_f-plăci de focalizare; E-fantă de ieșire.

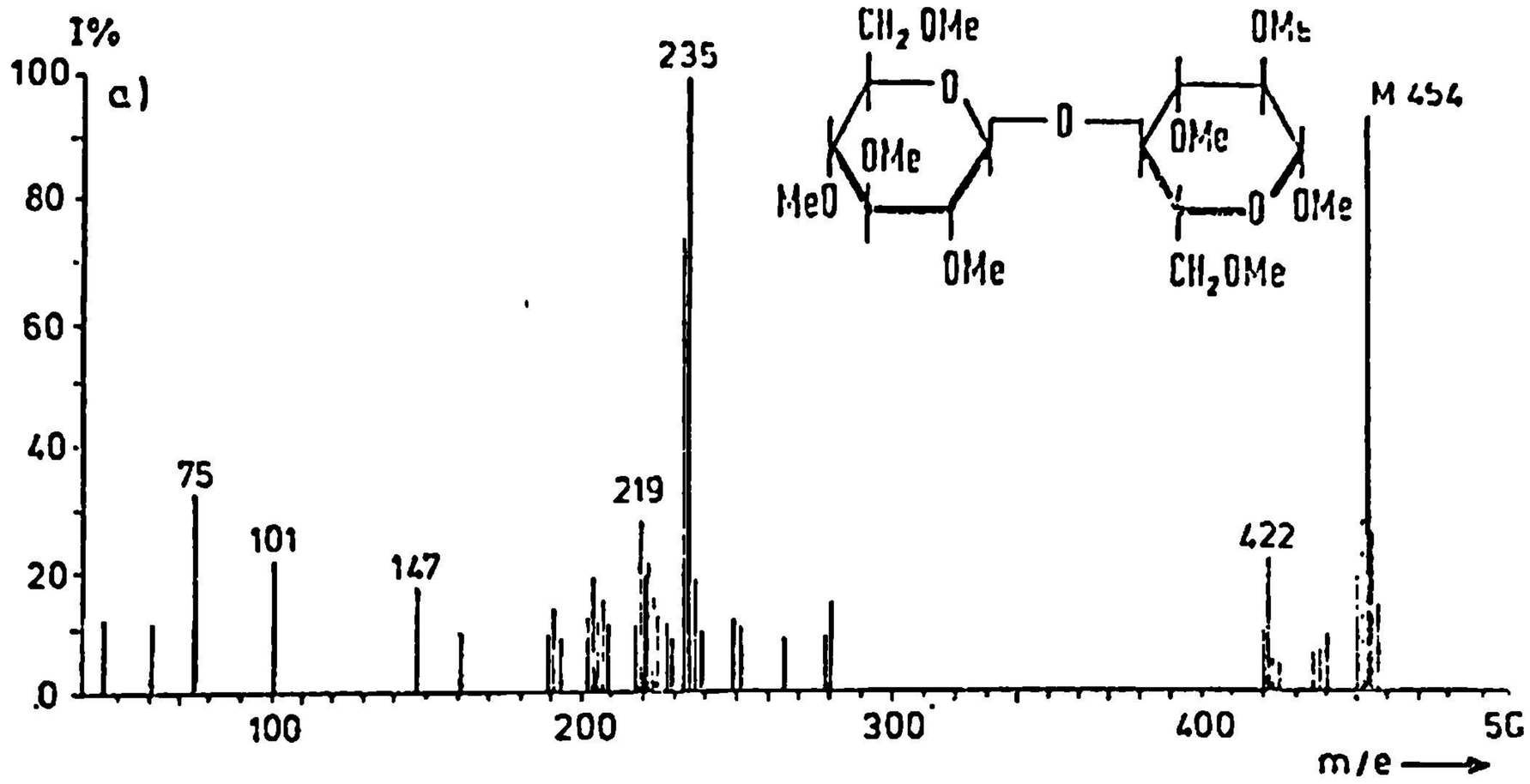
țial constant cîmpul emis e cu atît mai înalt cu cît emițătorul e mai ascuțit, adică cu cît raza de curbură a vîrfului e mai mică.

Ionii formați prin acțiunea cîmpului asupra moleculelor substanței aflate în imediata vecinătate a emițătorului sînt accelerați de catoda (*C*) focalizați cu ajutorul plăcilor P_f și prin fanta *E* părăsesc sursa de ionizare.

Spectrele de masă obținute cu ionizare în cîmp (FI) se deosebesc de cele cu impact electronic (EI). Spectrele de masă FI prezintă aproape întotdeauna ioni moleculari foarte intenși și sînt sărace în fragmente fiind oarecum asemănătoare spectrelor EI obținute prin bombardarea cu electroni de joasă energie (vezi § 2.2.2.2.). Datorită acestei caracteristici spectrele de masă cu ionizare în cîmp se pretează la studierea substanțelor care se fragmentează deosebit de ușor și ai căror ioni moleculari sînt, în consecință, greu de pus în evidență. Așa sînt de exemplu zaharurile sau derivații metilați ai acestora. Ca exemplu, în figura 4—7 se redă spre comparație spectrul de masă EI și FI al octa-O-metilcelobiozei.

Procedee mai noi ale acestei tehnici, cum ar fi spectrele de masă obținute prin desorbție în cîmp permit înregistrarea de spectre și mai simple reduse aproape la picul molecular. De curînd a început să fie folosită o sursă de ioni combinată FI—EI care se poate ușor comuta de la o operație la alta. Această metodă are avantajul că pe cînd spectrometria de masă EI indică fragmentele moleculei, spectrometria de masă FI dă masa moleculară, ușurînd astfel determinarea structurii unui produs necunoscut.

Scanned with OKEN Scanner



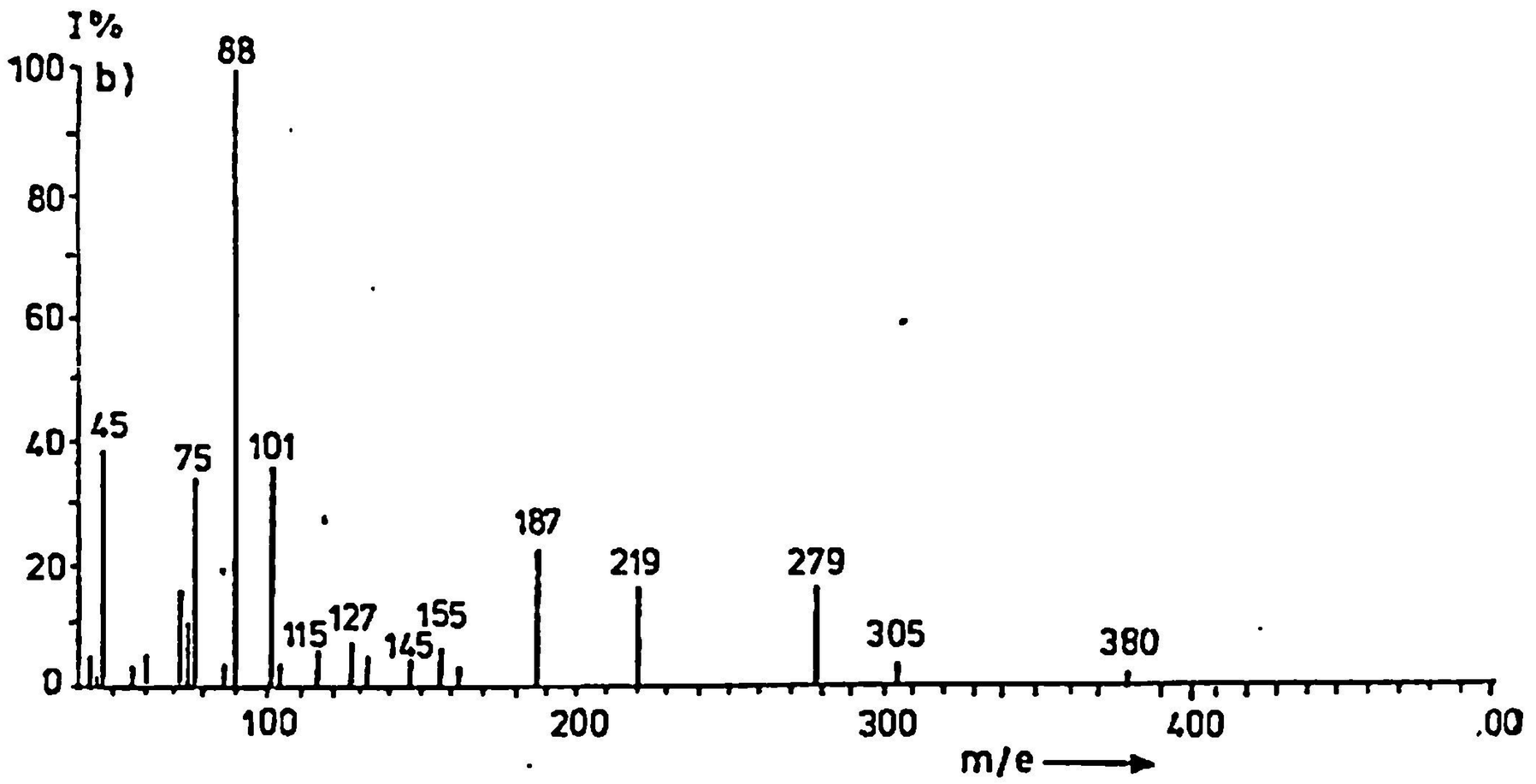


Fig. 4—7. Spectrul de masă al octa-O-metilcelobiozei înregistrat cu ionizare în cîmp (a) sau cu impact electronic (b)

4.3.3. Combinarea gaz-cromatografiei cu spectrometria de masă

În ultimii ani, gaz-cromatografia a devenit cea mai uzuală metodă de separare a amestecurilor de compuşi organici. De regulă compuşii sînt caracterizaţi după timpul lor de retenţie. Acest parametru este suficient dacă se separă cîţiva compuşi cu structură cunoscută, cum ar fi de exemplu în analizele de rutină a produşilor de reacţie în lucrările cu caracter sin-

Scanned with OKEN Scanner

tetic. Dacă amestecul e mai complicat, ca de exemplu în cazul unor produşi naturali, timpul de retenţie nu este suficient pentru a caracteriza fiecare component. Cea mai bună metodă de identificare şi caracterizare a fiecărui component separat prin cromatografie constă în înregistrarea spectrului său de masă.

Chiar şi atunci cînd amestecul nu este complet separat, componentele pot fi recunoscute din spectru, acesta din urmă fiind constituit din picurile caracteristice ale tuturor produşilor din amestec (vezi § 1.3.1.4).

Cel mai simplu mod de combinare a gaz-cromatografiei cu spectrometria de masă constă în colectarea separată a diferitelor fracţiuni în tuburi capilare, care apoi se introduc indirect sau direct în spectrometrul de masă. Este uşor de înţeles că această metodă nu mai poate fi aplicată cînd e vorba de cantităţi foarte mici de substanţă cu care se lucrează în cromatografia pe coloane capilare. Apare astfel ca absolut necesară problema găsirii unui instrument care să permită introducerea componentelor separate pe coloană direct în spectrometrul de masă şi înregistrarea spectrelor acestora cu o viteză cel puţin egală cu cea a eluării lor.

Pentru soluţionarea acestei probleme trebuie avute în vedere trei aspecte mai importante:

i) Spectrometrele de masă sînt capabile de funcţionare numai dacă presiunea din camera de ionizare nu depăşeşte 10^{-4}—10^{-5} mmHg. Prin urmare presiunea efluentului de pe coloană trebuie redusă, înainte ca acesta să fie introdus în spectrometrul de masă.

ii) Efluentul e constituit în cea mai mare parte din gazul eluent aşa încît este absolut necesară o îmbogăţire a compuşilor înainte de introducere în spectrometrul de masă.

iii) Timpul de parcurgere a unui spectru („scan") de la masele 30—500 este, în mod obişnuit, de 2—5 minute. Măsurarea spectrelor de masă din efluenţii cromatografiei gazoase necesită o viteză de înregistrare mult mai mare.

În primele instrumente, reducerea presiunii s-a realizat prin despicarea („splitting") efluentului. Numai aproximativ 0,5% din curentul total de gaz a fost trecut într-un spectrometru de masă cu timp de zbor. În aceste spectrometre de masă, spectrul este proiectat pe ecranul unui osciloscop de unde poate fi fotografiat. Puterea de rezoluţie scăzută a acestor aparate limitează aplicabilitatea metodei la compuşi cu greutatea moleculară sub 200.

Îmbogăţirea probei în gazul eluent se realizează prin montarea unor separatoare între cromatograful de gaze şi spectrometrul de masă. Într-un tip de separator, aşa-numitul separator Ryhage, efluentul e forţat să treacă printr-un orificiu foarte mic (A) aliniat cu un orificiu similar (B). În spaţiul dintre cele două orificii gazul eluent mai uşor este aspirat de pompe mult mai repede decît compusul organic mai greu (fig. 4—8).

Scanned with OKEN Scanner

În alt tip de separator, Biemann-Watson, efluentul trece printr-un tub de cuarţ, poros, înconjurat cu un manşon vidat. Eluentul fiind mai uşor difuzează prin pori mai repede decît compusul, astfel încît se obţine o îmbogăţire a probei (fig. 4—9).

Înlocuirea înregistratoarelor cu peniţă cu cele galvanometrice pe hîrtie ultraviolet sensibilă permit realizarea unei viteze mari de înregistrare a spectrului. Marele dezavantaj al acestei metode de înregistrare constă în preţul ridicat al hîrtiei.

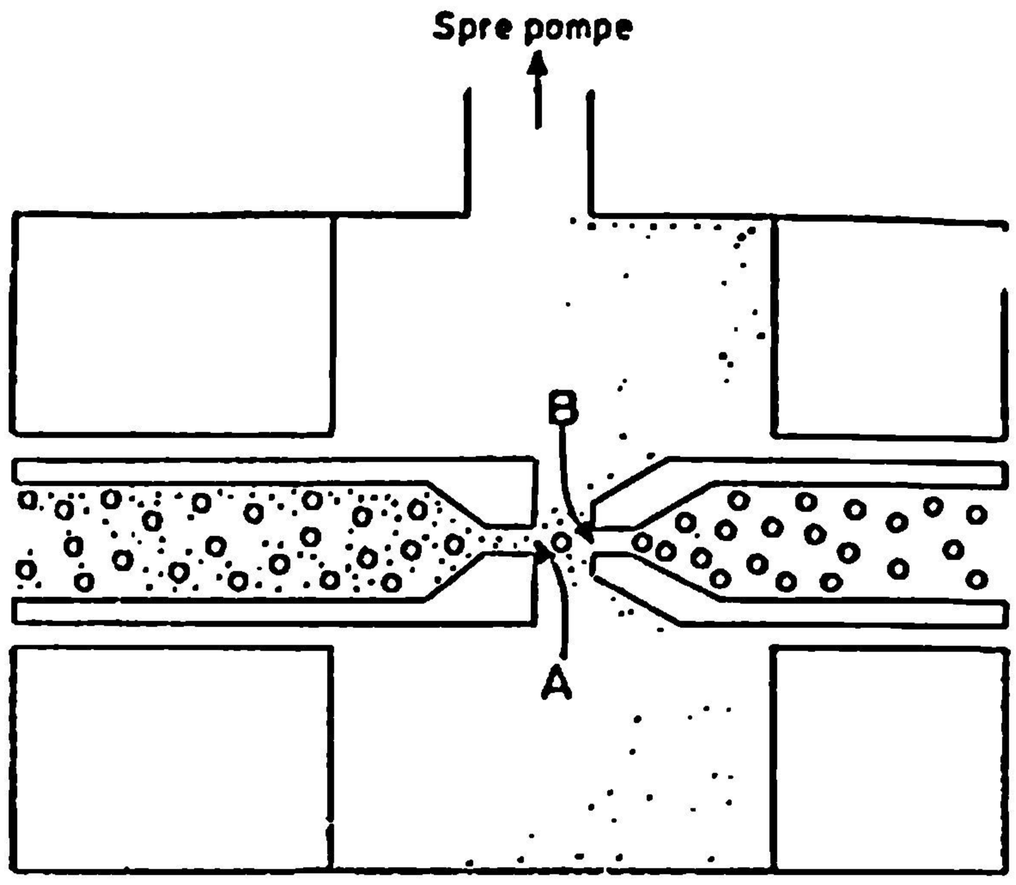


Fig. 4—8. Schema separatorului Ryhage.

Se apreciază însă că un sistem gaz cromatograf-spectrometru de masă, datorită multiplelor posibilităţi şi domenii de aplicare (analiza rapidă a componentelor produselor petrolifere, a produselor industriei petrochimice, cocso-chimice, chimia parfumurilor şi a aromelor, biochimie, biologie, medicină, farmacie, combaterea poluării mediului etc.) este foarte rentabil putînd fi amortizat în 2—3 ani dacă se lucrează intensiv şi bine organizat.

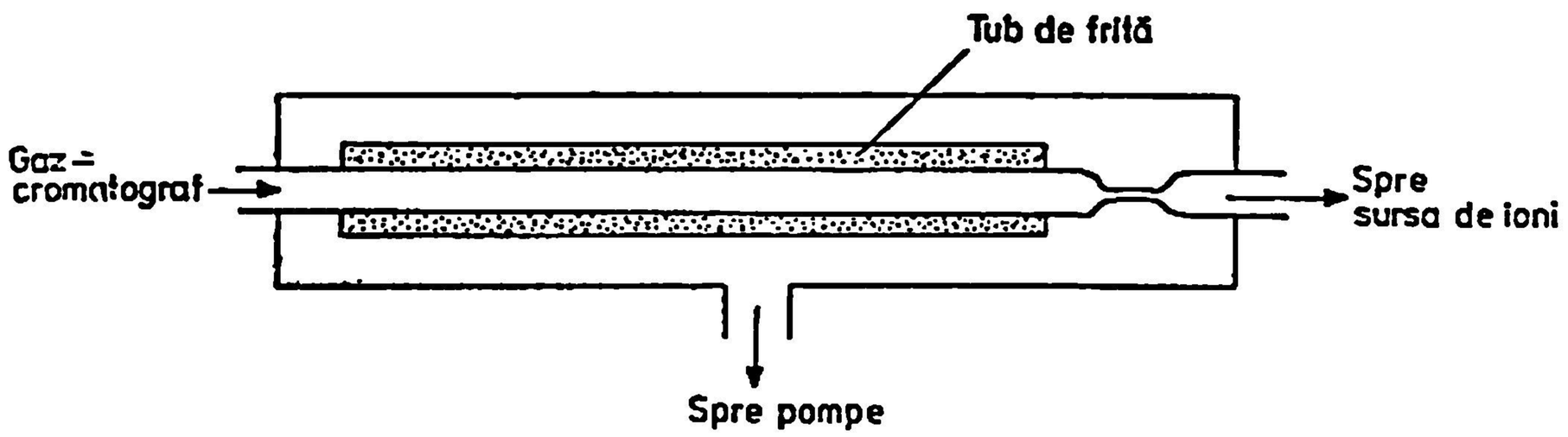


Fig. 4—9. Schema separatorului Biemann-Watson.

4.4. PROBLEME REZOLVATE

Exemplele ce vor fi discutate în cele ce urmează au drept scop să iniţieze cititorul în interpretarea concretă a unui spectru de masă în vederea stabilirii structurii compusului, să-l convingă că nu există o manieră general valabilă de interpretare ci că aceasta depinde de la caz la caz în funcţie de natura substanţei, de informaţiile fizico-chimice existente asupra probei, de rezoluţia cu care e înregistrat spectrul etc.

Scanned with OKEN Scanner

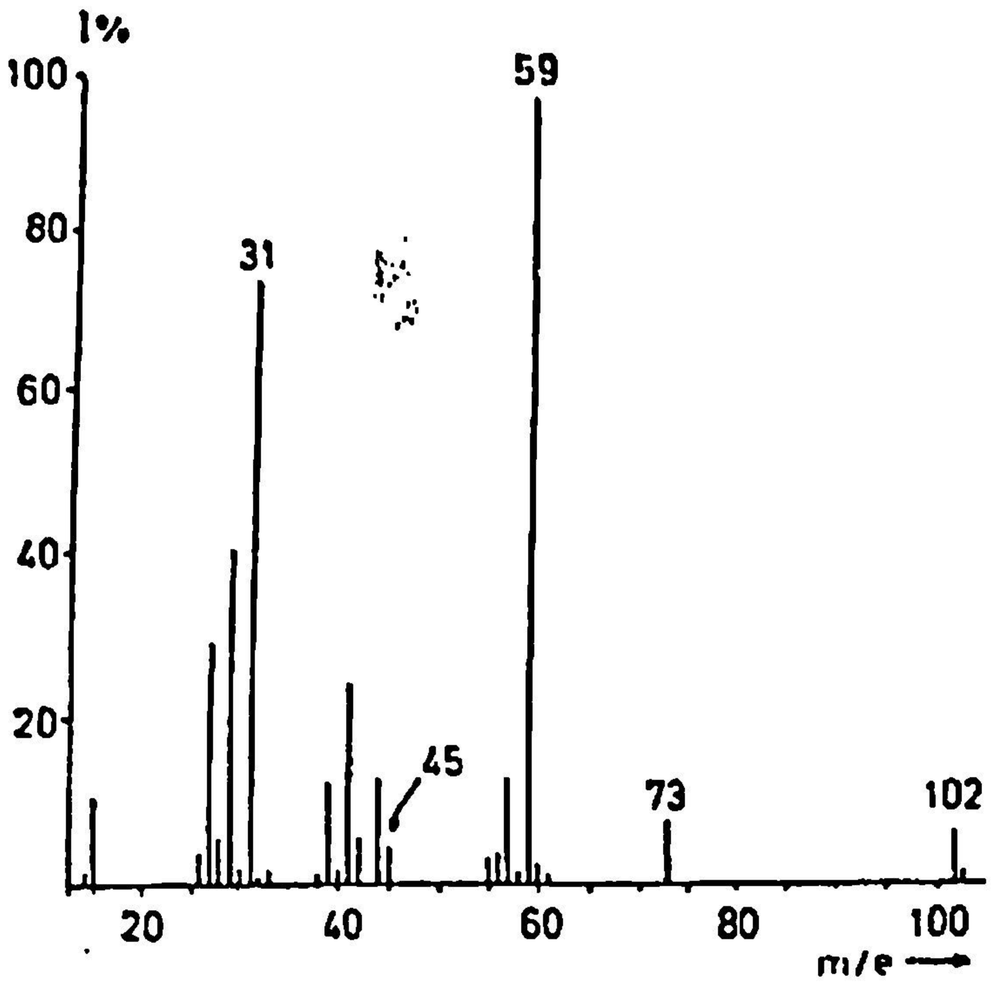


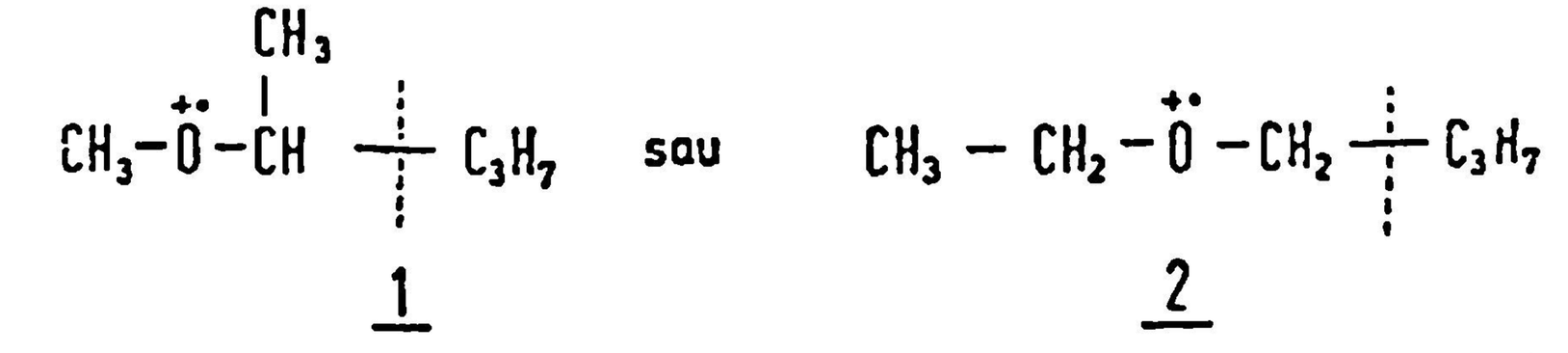
Fig. 4—10. Exemplul 1.

Exemplul 1. Ce structură se poate postula pentru compusul a cărui spectru de masă e redat în fig. 4—10?

Greutatea moleculară pare să fie 102. Picurile *m/e* 31, 45, 59, 73 sugerează prezenţa unui atom de oxigen. În plus diferenţa dintre acestea şi ionul *m/e* 102 este raţională, aşa încît nu există motive care să-l excludă pe acesta din urmă ca fiind ion molecular. Dacă compusul conţine un atom de oxigen, formula moleculară trebuie să fie $C_6H_{14}O$. Aceasta nu exclude însă posibilitatea mai multor atomi de oxigen (pentru a confirma acest fapt e necesară o determinare exactă a masei, sau măsurarea abundenţei izotopice).

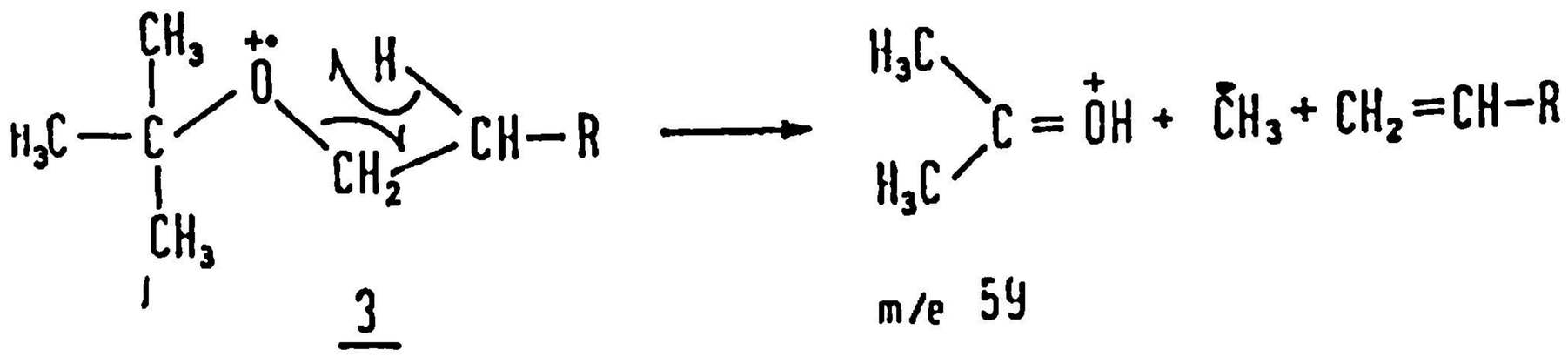
Formula $C_6H_{14}O$ este caracteristică doar eterilor şi alcoolilor saturaţi. Absenţa unui pic corespunzător ionului $(M-H_2O)^{+\cdot}$ de masă 84 exclude posibilitatea unui alcool primar. Apoi, abundenţa ionului molecular este prea mare pentru un alcool secundar sau terţiar, fiind foarte rare cazurile cînd aceste clase de substanţe prezintă picuri moleculare cu intensitate peste 2%.

Este astfel sigur că e vorba despre un eter. Picul de bază al spectrului este *m/e* 59. Acest pic poate corespunde numai ionului $C_3H_7O^+$ întrucît existenţa ionului de hidrocarbură cu aceeaşi masă $C_4H_{11}^+$ este imposibilă; un astfel de ion se poate forma prin scindare α (S_5) în unul din modurile *1* sau *2*.



1 2

Acest ion poate fi de asemenea format printr-o scindare α a metilului ramificat şi o transpoziţie a hidrogenului în eterul *3* (scindare S_5+T_4')

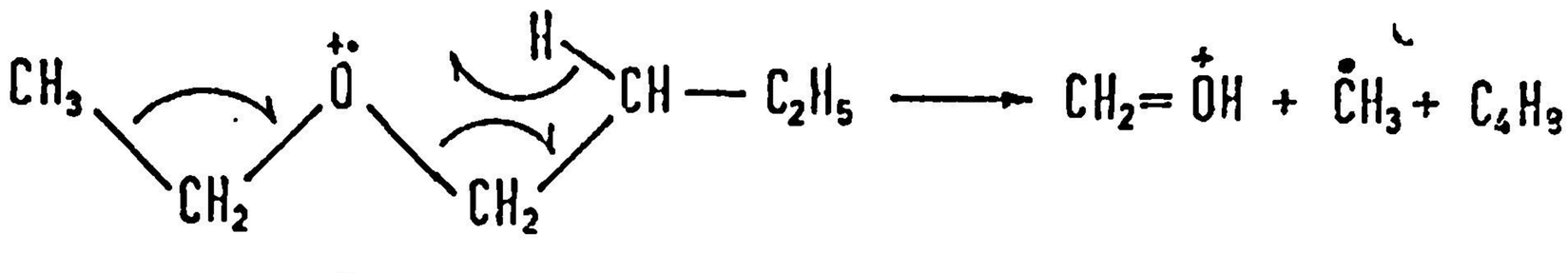


3

Scanned with OKEN Scanner

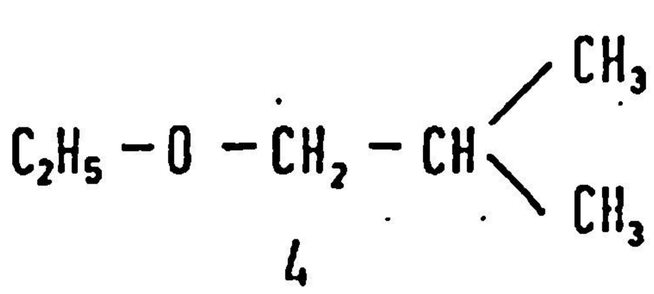
În cazul de față, ionii $(M-CH_3)^+$ și terț-$C_4H_9^+$ la masele 87 și respectiv 57 au abundențe prea mici pentru a susține această posibilitate, așa încît rămîn în discuție structurile *1* sau *2*.

Existența unui pic intens la *m/e* 31 sugerează ca posibilă doar formularea *2*, care printr-o fragmentare S_5+T_4' ar genera acest ion.



2 m/e 31

Un compus care ar avea un metil legat de carbonul din α, ca de exemplu compusul *1*, nu poate genera ionul *m/e* 31 printr-o scindare caracteristică eterilor. Rămîne astfel ca posibilă doar structura parțială $C_2H_5OCH_2C_3H_7$. Pentru a decide natura grupei propil (*n*-propil sau izopropil) este absolut necesar să se compare spectrul cu cel al eterilor respectivi (etil *n*-butil eterul și etil-izobutil eterul) întrucît spectrul însuși nu permite o atare diferențiere. Această comparare atestă că spectrul din fig. 4—10 corespunde etil izopropil eterului (4)



4

Exemplul 2. Un compus cu formula brută $C_{14}H_{12}O_2$ este insolubil în baze și posedă un hidrogen mobil. Spectrul său de masă este redat în fig. 4—11 (m^*=56,5). Ce se poate spune despre structura compusului?

Deoarece compusul este insolubil în baze, hidrogenul său mobil nu poate fi conținut decît într-o grupă OH legată de un rest alifatic. Existența fragmentelor *m/e* 105=212—107 și *m/e* 107=212—105 confirmă că *m/e* 212 este ionul molecular și că acesta se scindează ușor în două părți capabile fiecare să stabilizeze sarcina pozitivă.

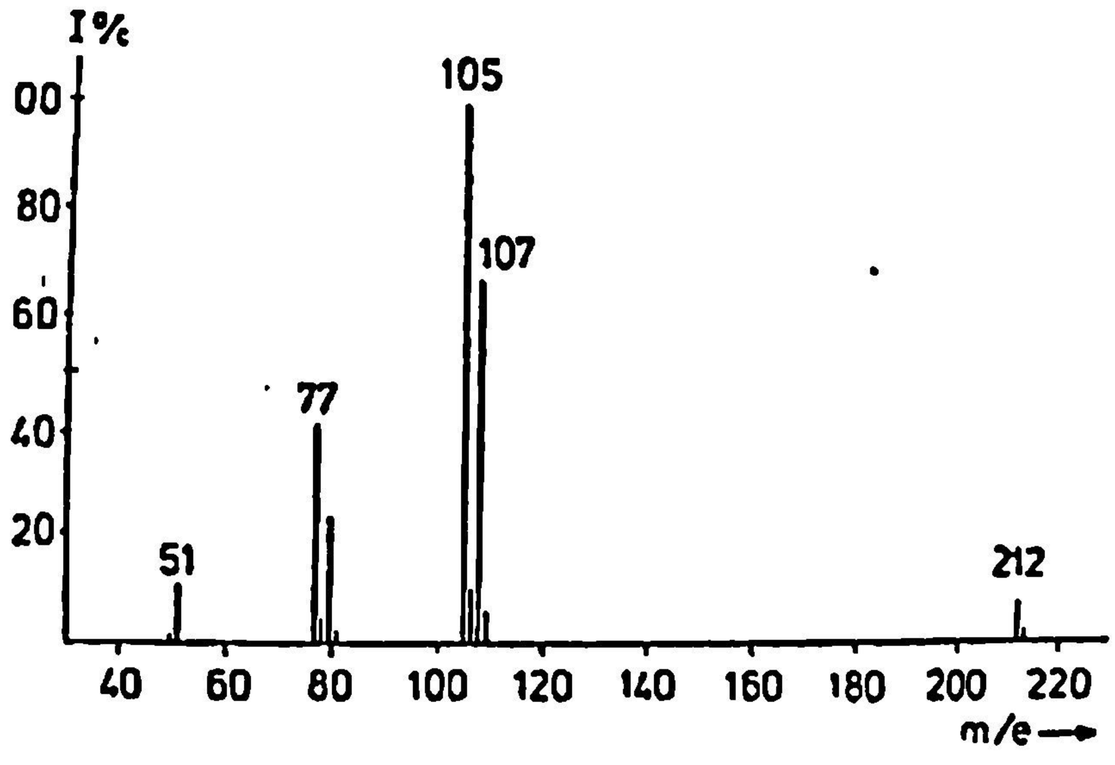


Fig. 4—11. Exemplul 2.

Scanned with OKEN Scanner

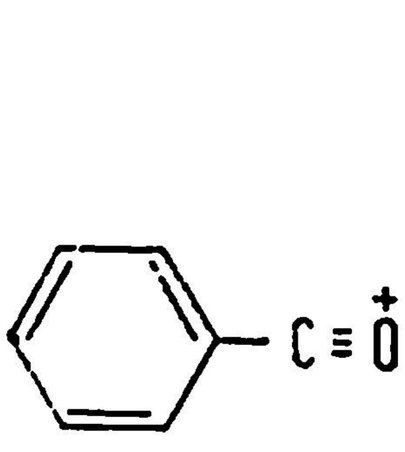
Calcularea echivalentului de duble legături dă,

$$N = \frac{1}{2}(28 - 12 + 2) = \frac{18}{2} = 9$$

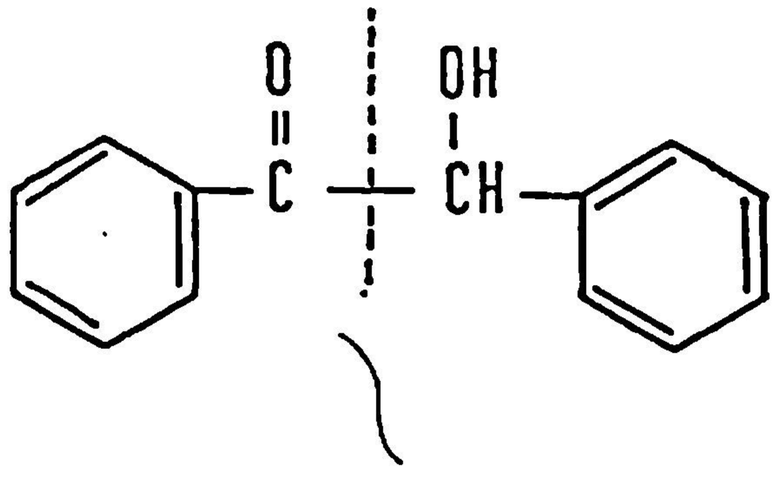
deci, foarte probabil e vorba de un compus aromatic. Un pic la *m/e* 105 este tipic pentru compuşii ce conţin o grupare benzoil $C_6H_5—CO$ (*a*). Fragmentul $C_6H_5—CH_2—\overset{+}{C}H_2$ care are aceeaşi masă este uşor de exclus întrucît intensitatea sa ar fi mai mică, iar în al doilea rînd ar genera un ion tropiliu (*m/e* 91) care lipseşte din spectru.

Prezenţa picului *m/e* 77 indică existenţa grupării C_6H_5 care derivă din fragmentul *m/e* 105 prin scindarea unei părţi neutre de masă 28, aşa cum confirmă prezenţa picului metastabil la 56,5. Picul *m/e* 51 este de asemenea caracteristic aromaticelor şi anume provine din $C_6H_5^+$ prin scindare de acetilenă.

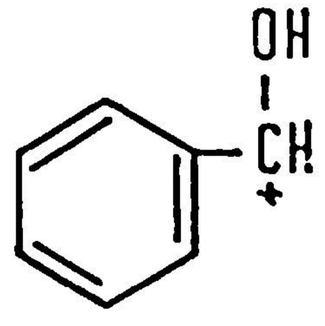
Deoarece fragmentul benzoil are formula brută $C_7H_5O^+$, pentru cealaltă parte a moleculei de masă 107 a rămas formula C_7H_7O. Conţinutul scăzut de hidrogen, ca şi faptul că gruparea benzoil conţine numai 5 din cei 9 echivalenţi de duble legături, indică un caracter aromatic şi acestui fragment. El trebuie să conţină o grupare hidroxilică alifatică. Unica structură posibilă pentru ionul *m/e* 107 este *b*, iar compusul respectiv este benzoina (5).



a, *m/e* 105



5



b, *m/e* 107

Exemplul 3. Fig. 4—12 reprezintă spectrul de masă al unui compus carbonilic. Ce structură i se poate atribui acestui compus?

Aspectul general al spectrului indică o natură alifatică pentru compusul în discuţie. Picul *m/e* 128 este foarte probabil pic molecular întrucît compuşii carbonilici alifatici prezintă de regulă un pic molecular. De asemenea, poziţiile celorlalte picuri nu contrazic acest fapt.

Se observă lipsa picului $M—1$ ceea ce sugerează o structură cetonică.

Scanned with OKEN Scanner

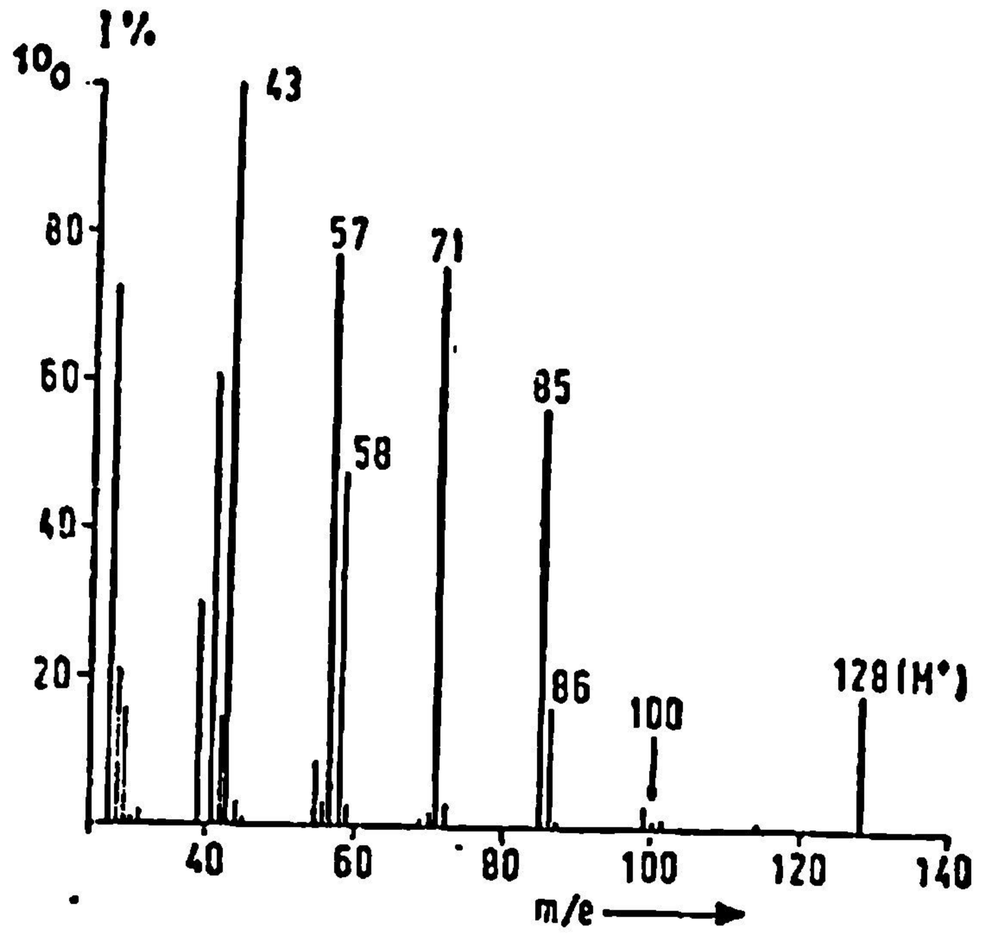
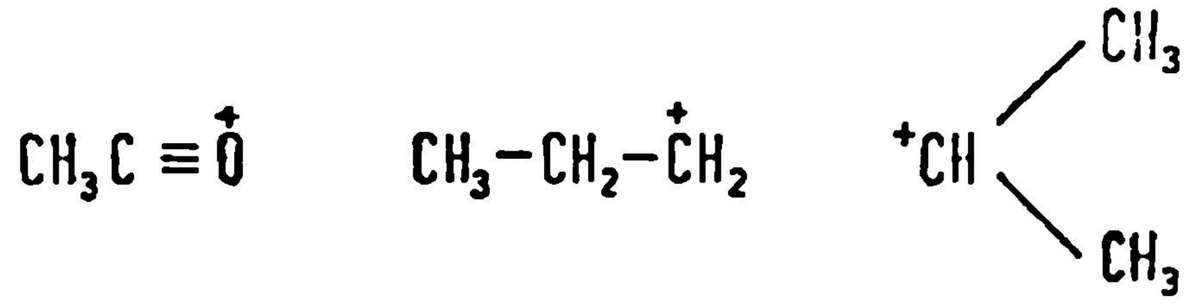


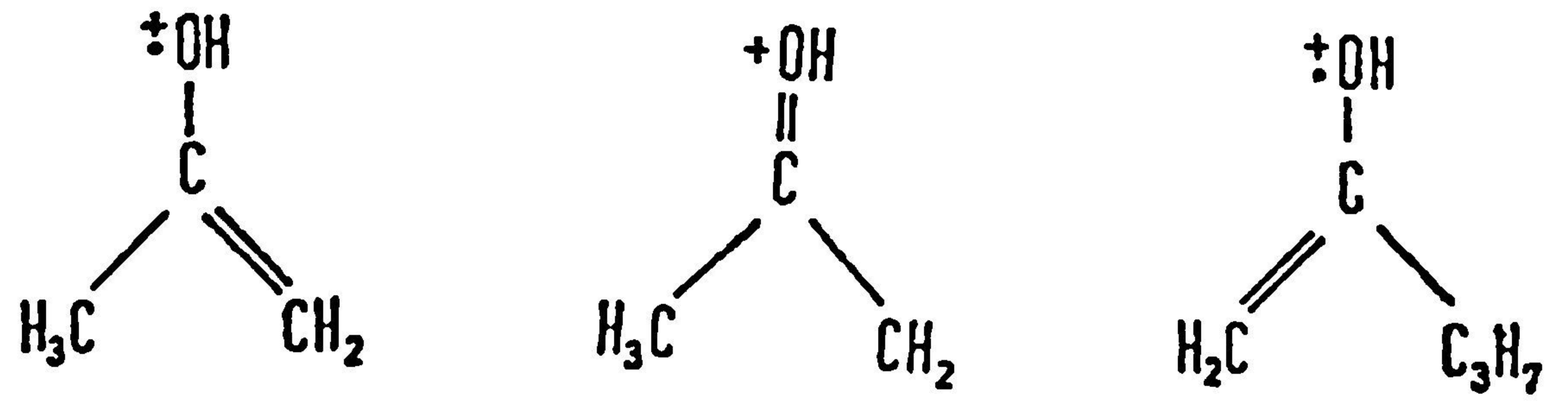
Fig. 4—12. Exemplul 3.

Prezenţa picului de bază la *m/e* 43 este un indiciu a existenţei fragmentelor *c*, *d* sau *e*.



c d e

Existenţa unui pic la *m/e* 58 (*f'* sau *f*) şi absenţa unui pic la *m/e* 72 sînt compatibile numai cu ionii *c* şi *d* (vezi cetone) ; ionii *f'* şi *f* provin prin simplă respectiv dublă transpoziţie McLafferty.

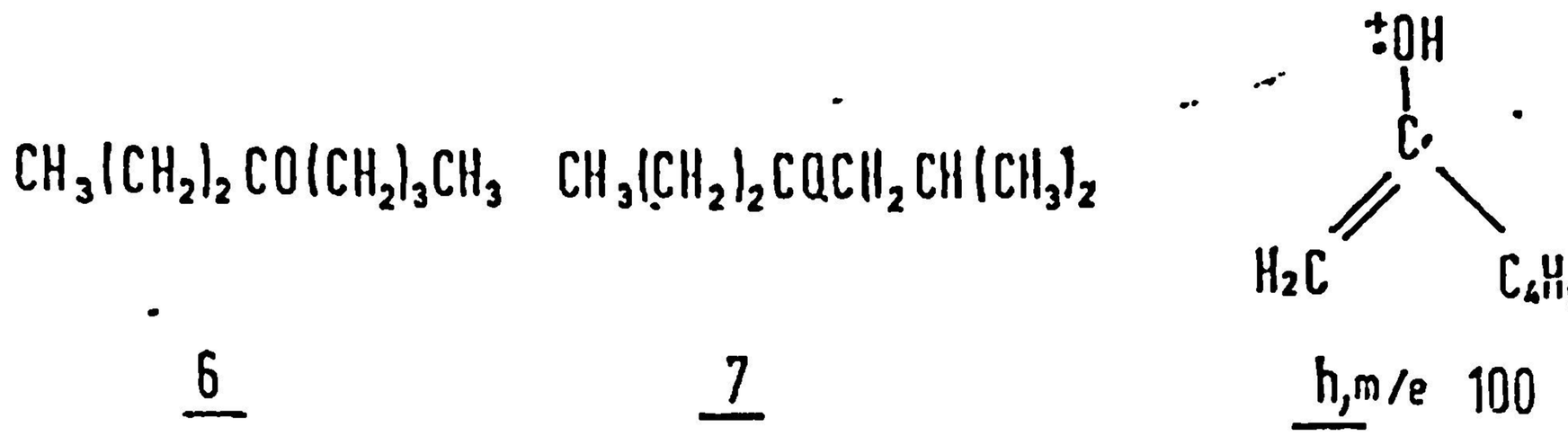


f' m/e 58 *f*, m/e 58 *g*, m/e 86

Ionul *m/e* 86 (masa pară) este şi el un ion de transpoziţie McLafferty a cărui formulare nu poate fi decît *g* şi deci unul din resturile alchil trebuie să fie C_3H_7.

Scanned with OKEN Scanner

Din cauză că greutatea moleculară a compusului este 128 iar prezența unui pic la *m/e* 58 exclude posibilitatea α-substituției, structurile posibile pot fi doar *6* sau *7*. Ambele structuri sînt capabile să formeze un ion de transpoziție *h*, *m/e* 100.



Picurile intense la *m/e* 71 ($C_3H_7\overset{+}{C}O$) și *m/e* 85 ($C_4H_9\overset{+}{C}O$) sînt o dovadă certă pentru ambele structuri. Însă pe baza spectrului de masă nu este posibil să se diferențieze aceste două posibilități. Prin compararea spectrului cu spectrele a două mostre autentice ale cetonelor *6* și *7* se constată că spectrul compusului în discuție corespunde propil-butil-cetonei (*6*).

Exemplul 4. Spectrul IR al unei substanțe indică structura unui benzen orto-disubstituit ce conține o grupare carbonil. Spectrul de masă înregistrat la 70 eV e redat în fig. 4—13. Poate fi el folosit pentru identificarea substanței?

Aspectul general al spectrului de masă indică într-adevăr un compus aromatic (pic molecular intens, picuri la *m/e* 39, 50, 51, 63, 65, 77, 78, 91).

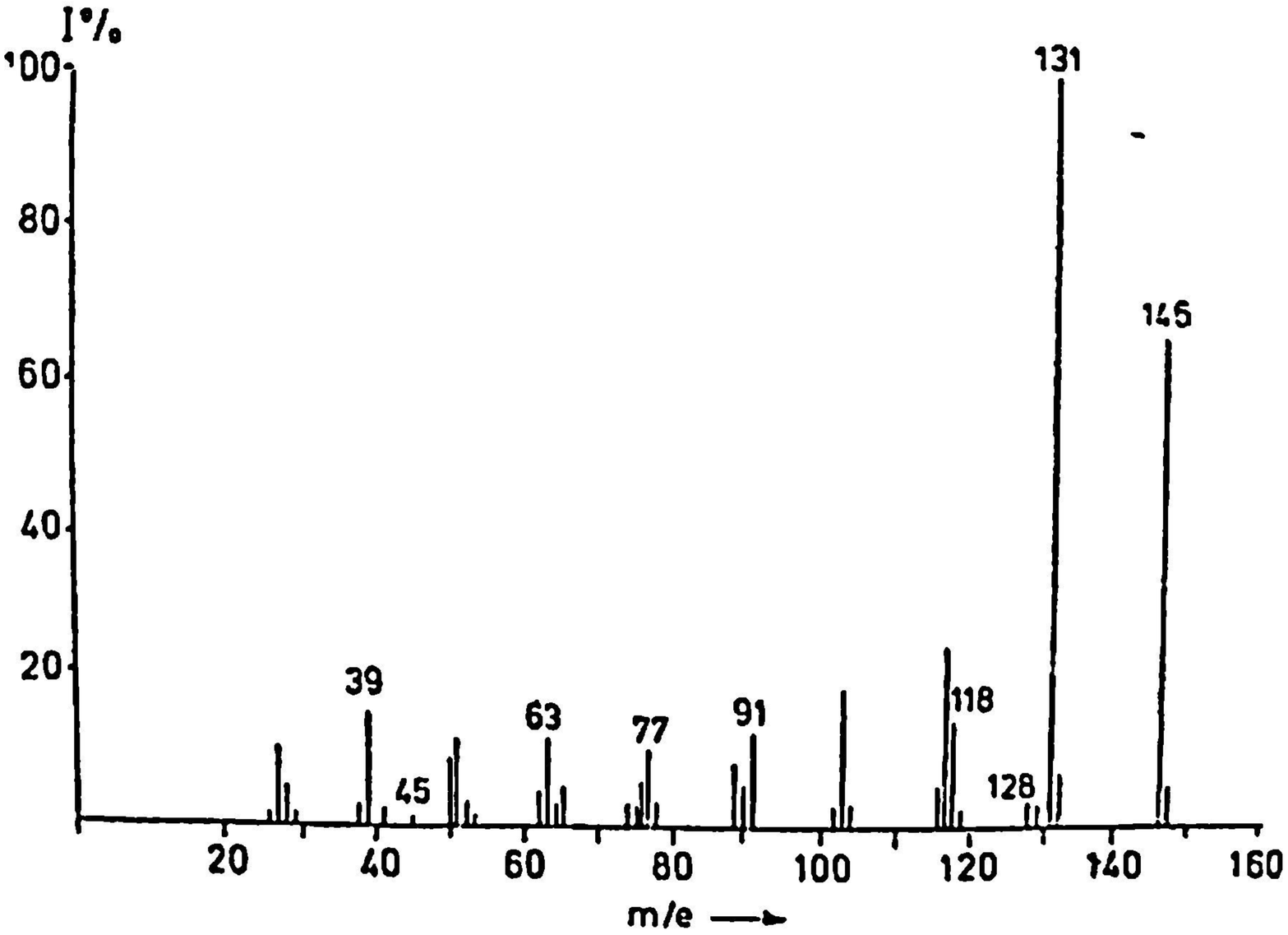


Fig. 4—13. Exemplul 4.

Scanned with OKEN Scanner

Prezența oxigenului este confirmată și de spectrul de masă, prin existența picurilor *m/e* 129 $(M-OH)^+$ și 128 $(M-H_2O)^+$; de asemenea, deși nu se observă un fragment la *m/e* 31, picul *m/e* 45 $(C_2H_5O)^+$ confirmă acest fapt. În plus, picul *m/e* 118 s-ar putea datora eliminării unei molecule de CO din ionul molecular.

Rapoartele intensității picurilor M, $(M+1)$ și $(M+2)$ sînt:

$$\frac{M+1}{M} \times 100 = 11{,}20$$

$$\frac{M+2}{M} \times 100 = 0{,}77$$

$$\frac{M+1}{M+2} = 14{,}54$$

Folosind tabelele lui Beynon se reține următoarele posibilități:

Nr.	Formula brută	$\frac{M+1}{M} \times 100$	$\frac{M+2}{M} \times 100$	$\frac{M+1}{M+2}$
1.	$C_9H_6O_2$	9,90	0,84	11,81
2.	C_9H_8NO	10,27	0,68	15,22
3.	$C_{10}H_{10}O$	11,00	0,75	14,72
4.	$C_{10}H_{12}N$	11,38	0,59	19,34
5.	$C_{11}N$	12,27	0,69	17,84
6.	$C_{11}H_{14}$	12,11	0,67	18,10

Formulele 2,4 și 5 sînt excluse deoarece conținînd un atom de azot ar trebui să aibă masa impară, ori compusul în cauză are masa pară. De asemenea, se exclude și formula 6 neavînd oxigen. Formula 1 care conține doi atomi de oxigen nu corespunde, deoarece spectrul IR prezintă o singură bandă carbonil a cărei intensitate are ordinul de mărime al compușilor carbonilici de masă cca 150. În plus, și valoarea raportului $M+1/M$ este mică în raport cu cea calculată. A rămas ca posibilă formula 3, adică $C_{10}H_{10}O$.

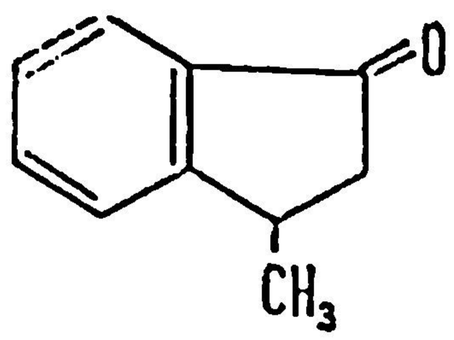
Calculînd echivalentul dublelor legături se obține:

$$N = \frac{1}{2}(20-10+2) = 6.$$

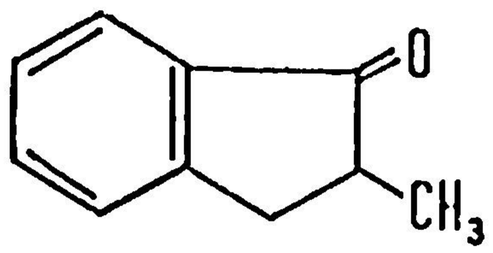
Patru din cei 6 echivalenți ai dublelor legături aparțin ciclului benzenic iar a cincea grupei C=O. Mai rămîne o dublă legătură sau un ciclu. Prezența picului *m/e* 131 ca pic de bază $(M-15)$ indică în mod cert prezența unui

Scanned with OKEN Scanner

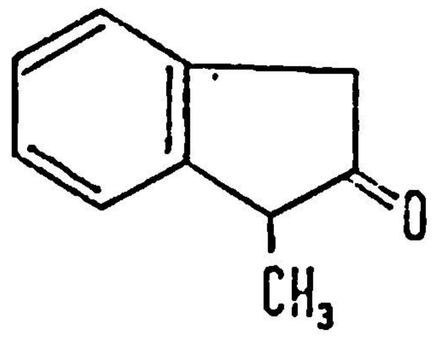
metil uşor scindabil. Corelarea acestor date pledează pentru una din structurile (*8—10*)



8



9



10

Este foarte greu să se spună cu certitudine care din cele 3 formule este cea reală, deşi ar fi unele argumente care să pledeze pentru formula *8*, cum ar fi intensitatea redusă a picului *m/e* 91. Formulele *9* şi *10* conţinînd o grupare CH_2 benzilică ar trebui să dea un ion de tropiliu mai abundent. Spectrul RMN confirmă structura *8* pentru produsul în discuţie.

Exemplul 5. Ce se poate spune despre structură compusului al cărui spectru e redat în fig. 4—14, menţionînd că picurile metastabile sînt situate la

$$m^* = 50{,}7, \quad m^* = 77{,}5, \quad m^* = 78{,}6 \text{ şi } \quad m^* = 103{,}5.$$

Picul molecular al compusului este însoţit de un pic izotopic deplasat cu 2 um spre mase mai mari. Din raportul intensităţilor (3 : 1) a acestor două picuri se desprinde concluzia că substanţa conţine un atom de clor. Lipsa picurilor la $M-Cl$ şi $M-HCl$ sugerează că halogenul nu este legat de un carbon alifatic.

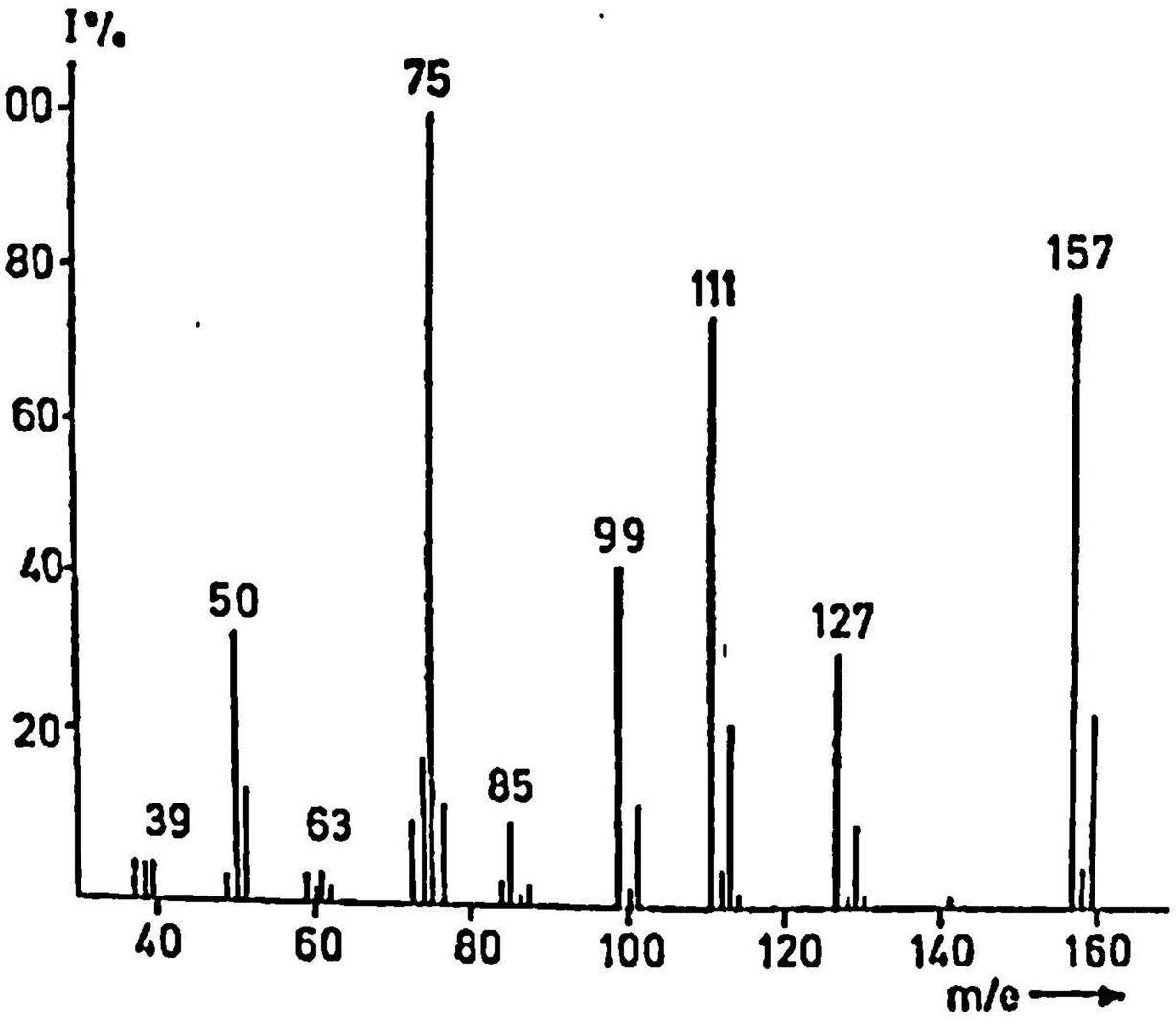


Fig. 4—14. Exemplul 5.

Picurile de la *m/e* 99, 111 şi 127 sînt şi ele însoţite de picuri sateliţi, situate cu 2 um mai sus, deci şi ionii respectivi conţin clor.

Greutatea moleculară este impară, deci substanţa trebuie să conţină un număr impar de atomi de azot, foarte probabil un singur atom.

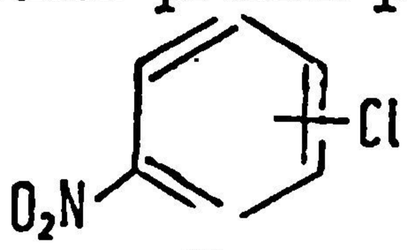
Scanned with OKEN Scanner

Prezența unui pic la $M-30$ (*m/e* 127) sugerează ca probabilă o scindare de NO sau CH_2O. O scindare de NO este caracteristică nitroderivaților aromatici. În acest caz trebuie să fie prezenți și ionii $M-46$ ($M-NO_2$) (*m/e* 111) și $M-58$ ($M-NO-CO$) (*m/e*=99). Într-adevăr, acești ioni se întîlnesc în spectru. Modul lor de formare 157→127→99 este dovedit de prezența picurilor metastabile la 103,5 și respectiv 77,5. Tranziția 157→111 este, de asemenea, susținută de prezența metastabilului 78,6. Aceste date indică pentru compusul de față structura unui nitroderivat.

După cum arată metastabilul de la 50,7, fragmentul *m/e* 75, care nu mai conține clor, se formează din ionul $M-46$ (*m/e* 111) prin scindare de HCl.

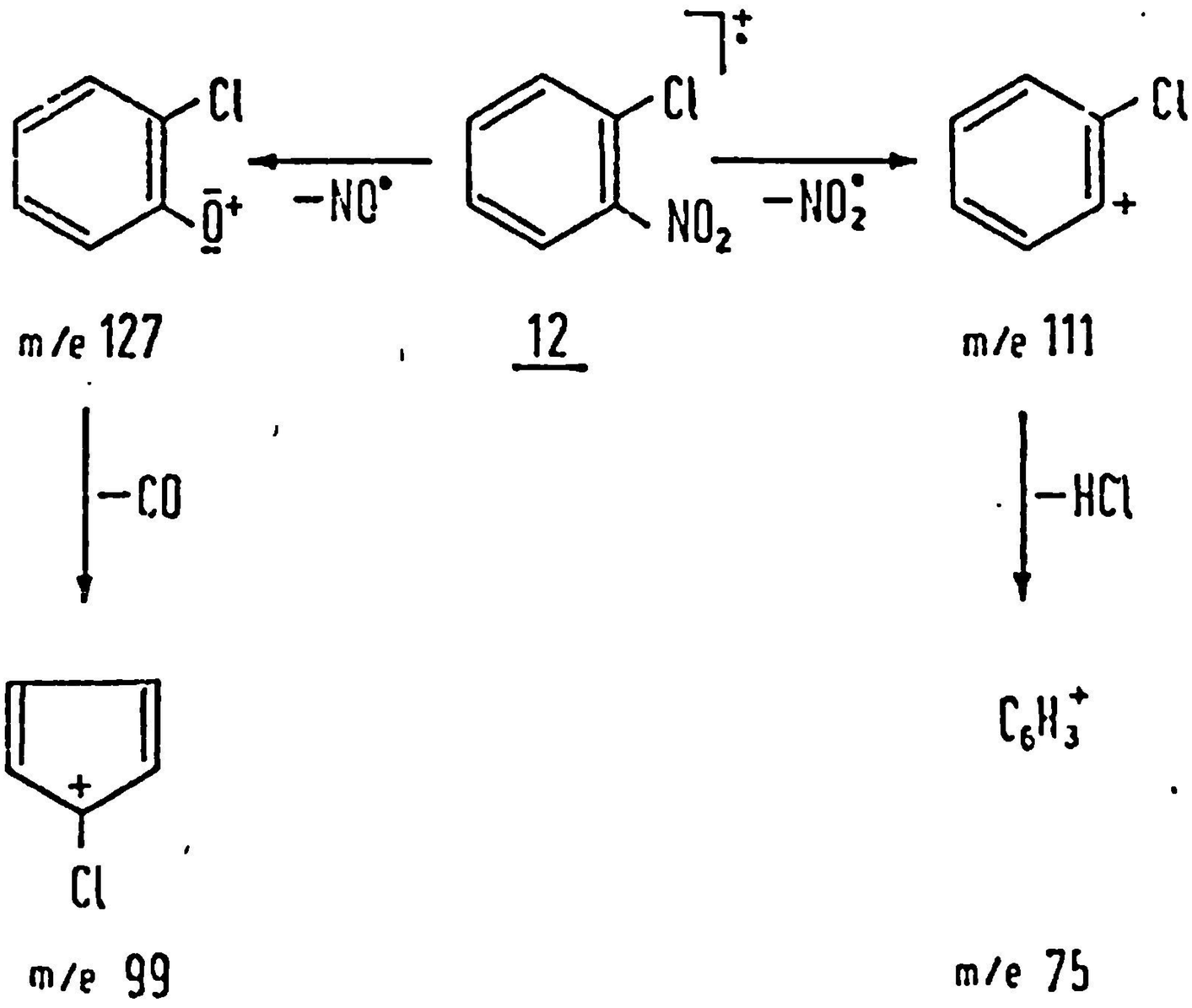
Ionul de masă 75 poate avea una din formulele $C_6H_3^+$ sau $C_3H_7O_2$.

Ionul $C_6H_3^+$ se întîlnește adesea în spectrele derivaților aromatici disubstituiți, care conțin cel puțin un substituent atrăgător de electroni. Fragmentul $C_3H_7O_2^+$ este tipic dimetil-acetalilor. O structură de dimetil-acetal nu poate însă da socoteală nici de ionul molecular destul de abundent, nici de fragmentările tipice ale unei grupe nitro-aromatice și a unui atom de clor. Formarea ionului $C_6H_3^+$ se poate explica foarte bine prin scindarea unei grupe nitro și apoi a unei molecule de acid clorhidric dintr-un clor-nitro-benzen (*11*), fără a se putea preciza poziția substituenților.



11

Comparînd spectrul de masă din fig. 4—14 cu spectrele izomerilor autentici orto, meta și para clor-nitro-benzen se constată că spectrul în discuție corespunde orto-clor-nitro-benzenului (*12*) care se fragmentează astfel:



Scanned with OKEN Scanner

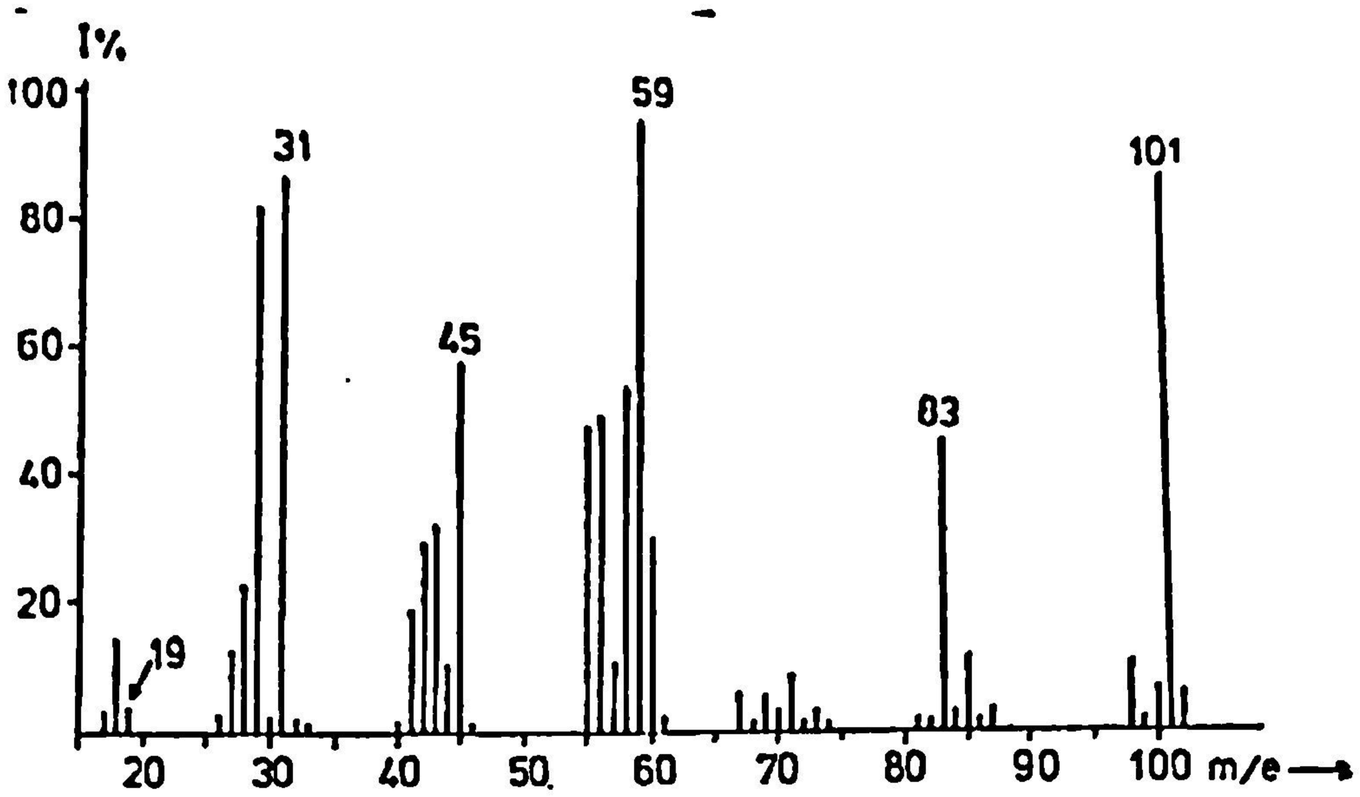


Fig. 4—15. Exemplul 6.

Exemplul 6. Ce structură i se poate atribui compusului a cărui spectru e redat în fig. 4—15?

Greutatea moleculară a produsului pare să fie 101. Aceasta indică prezenţa unui număr impar de atomi de azot în moleculă. Se remarcă de asemenea că cel mai abundent ion în fiecare grup are masa impară. Este greu de admis că aceste picuri atît de intense ar putea conţine azot, şi deci prezenţa sa e discutabilă şi în presupusul ion molecular *m/e* 101.

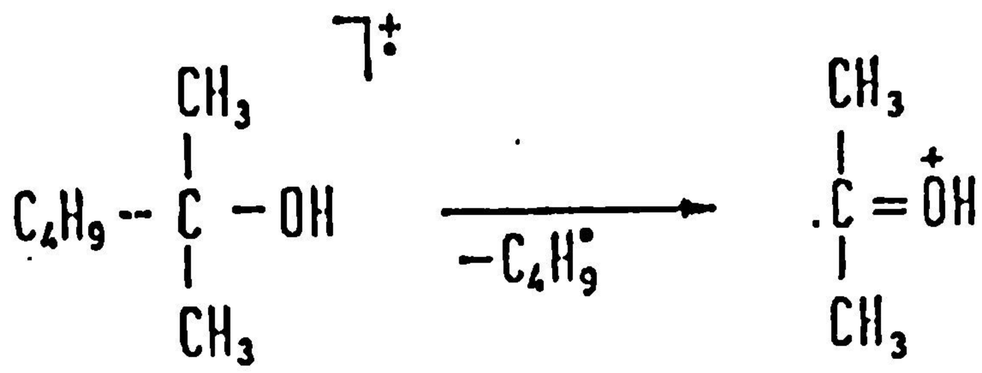
Pentru a lămuri această problemă se examinează mai cu atenţie picurile din vecinătatea lui *m/e* 101. Abundenţa ionului *m/e* 102 (7,3% din abundenţa lui *m/e* 101) indică prezenţa a 5 sau 6 atomi de carbon. Ionii de mase 19, 31, 45 şi 59 sugerează prezenţa unui singur atom de oxigen. Dacă aceasta e adevărat, formula ionului *m/e* 101 trebuie să fie $C_6H_{13}O^+$ sau C_7HO. Evident ultima variantă este exclusă imediat.

Considerînd acum fragmentele de masă mai mică decît 101, se observă că picurile *m/e* 99 şi *m/e* 100 scad treptat în intensitate. Dimpotrivă, picul *m/e* 98 creşte mult în intensitate. Aceasta înseamnă fie că scindarea a trei atomi de hidrogen este mai favorabilă decît cea a unuia sau a doi, fie că ionul 98 provine din alt ion invizibil în spectru. Această din urmă alternativă pare mult mai probabilă, mai ales dacă se reaminteşte că ionii moleculari ai alcoolilor pot elimina H_2O (18 um) sau CH_3 (15 um) dînd ioni distanţaţi cu 3 um. Adăugînd la $C_6H_{13}O^+$ (ionul cu masă 101) o grupare CH_3 se obţine formula brută $C_7H_{16}O$ şi greutatea moleculară 116. Echivalentul de duble legături pentru această formulă este nul.

Pentru a decide asupra clasei de substanţe este indicat să se consulte anexa 7 şi să se stabilească ce compuşi pot da picul de bază al spectrului, *m/e* 59. Excluzînd amidele şi acizii ca fiind incompatibile cu formula $C_7H_{16}O$ rămîn în discuţie alcoolii terţiari şi eterii.

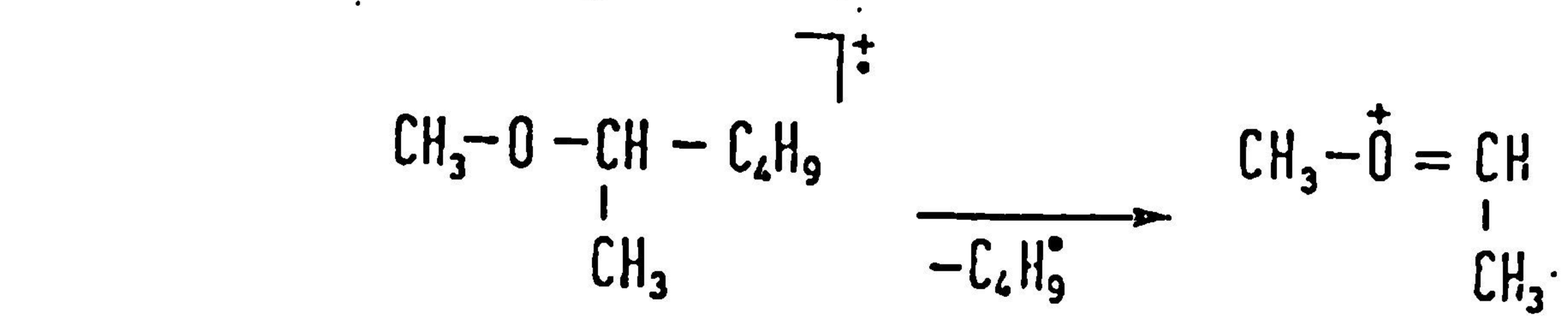
Scanned with OKEN Scanner

În cazul alcoolului, ionul de masă 59 se obţine printr-o simplă scindare α a restului mai voluminos.

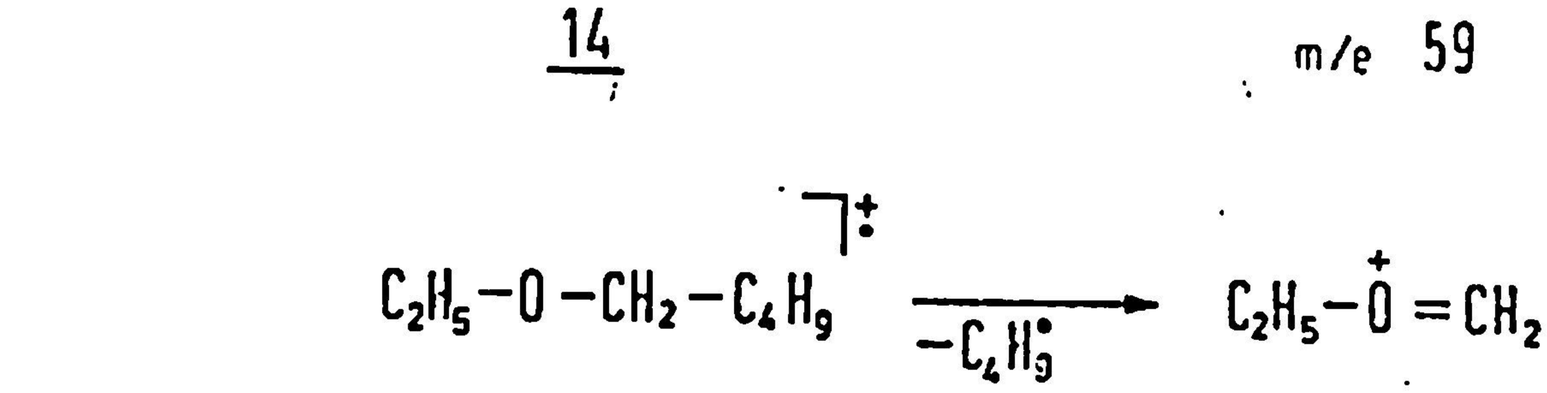


13 m/e 59

Procesul de formare al unui ion de masă 59 în cazul eterilor ar cuprinde următoarele două posibilităţi:



14 m/e 59

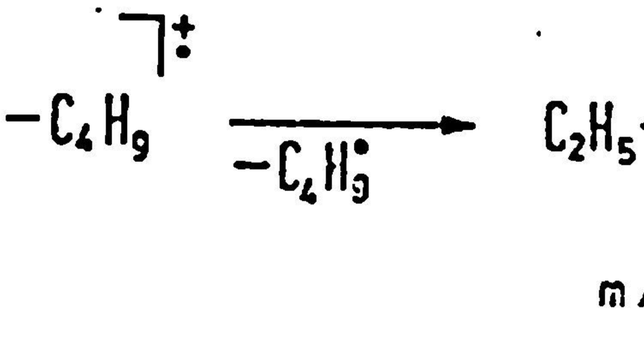


15 m/e 59

Prezenţa picului *m/e* 98 ($M-H_2O$) sugerează că spectrul este mai degrabă al unui alcool terţiar decît al unui eter. Un eter poate elimina apă doar prin scindări complexe observate în cazul compuşilor cu catena mai lungă. În plus, picurile *m/e* 17, 18, 19 şi 33 pledează şi ele pentru un alcool mai mult decît pentru un eter.

Structura *13* apare astfel ca cea mai plauzibilă.

Pentru a stabili natura restului butil e necesar să se compare spectrul cu cel al mostrelor autentice ale alcoolilor C_7 terţiari. Se constată că spectrul discutat corespunde 2,3-dimetil-2-pentanolului (*16*).



16

Scanned with OKEN Scanner

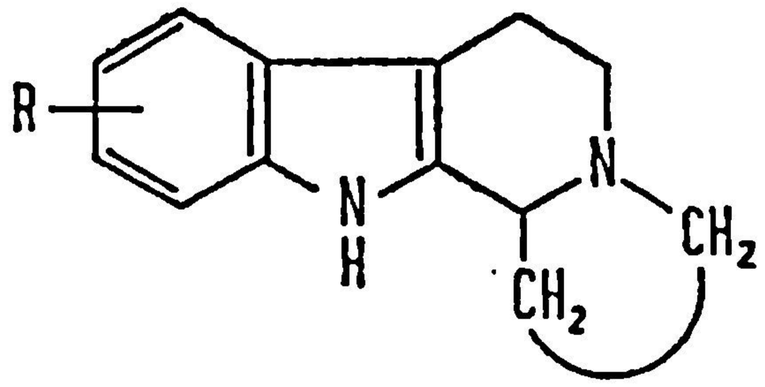
Deşi mic, picul de la *m/e* 87 ar putea constitui o dovadă pentru existenţa grupei etil. Picul *m/e* 83 poate fi explicat ca fiind corespunzător ionului $(M-CH_5O)^+$ care se formează probabil prin eliminarea consecutivă a unei grupe metil şi a unei molecule de apă. Un alt ion din acest grup este cel de masă 85, care s-ar putea accepta ca fiind $(M-OCH_3)^+$. Ionul *m/e* 57 corespunde unei scindări α cu păstrarea sarcinii în fragmentul hidrocarbonat $(C_4H_9^+)$.

Exemplul 7. După separarea iohimbinei dintr-o specie de plante, rămîne un amestec de alcaloizi a căror separare e încercată pe coloană. Spectrul de masă al unei fracţiuni cromatografice şi al produsului său de hidrogenare catalitică e dat în fig. 4—16. Înregistrînd spectrele fracţiunilor pe măsura eluării lor de pe coloană se constată că intensităţile picurilor *m/e* 384 şi 281 cresc, în timp ce cele ale ionilor *m/e* 354 şi 251 scad. Ce structură se poate postula pentru alcaloidul respectiv?

i) Din creşterea în timp a intensităţii picului *m/e* 384 faţă de *m/e* 354 se deduce că e vorba de doi ioni moleculari a căror masă diferă cu 30 um. Acest fapt e întărit de existenţa altor perechi de picuri distanţate cu 30 um, cum ar fi:

281—251; 214—184; 200—170 etc.

ii) Ionii *m/e* 156, 169, 170 şi 184 apar şi în spectrul de masă al iohimbinei fapt ce permite propunerea structurii parţiale *A* a cărei masă însumează 198 um.



A; R = H B; R = OCH_3.

iii) Existenţa în spectru a ionilor *m/e* 186, 199, 200 şi 214, deplasaţi cu 30 um faţă de ionii ii) din spectrul iohimbinei, atestă că alcaloidul (M=384) are o grupare OCH_3 în locul unui atom de hidrogen aromatic (*B*) (pentru simplificare discuţia se va referi mai departe la *A*).

iv) Din spectrul produsului de hidrogenare rezultă existenţa unei duble legături C=C. Comparînd fragmentele hidrogenate cu cele nehidrogenate, de ex. 354—356, 251—253, se constată că *m/e* 251 este cel mai uşor ion căruia îi corespunde un analog hidrogenat. Aceasta înseamnă că fragmentele scindate din ionul molecular *m/e* 354 pînă la formarea ionului *m/e* 251 nu conţineau în ele dubla legătură. Aceasta înseamnă în total 354—251=103 um.

v) Ionul *m/e* 323 este $M-31$ adică $M-OCH_3$. Aceasta sugerează prezenţa grupei $COOCH_3$. Pentru verificarea acestei ipoteze s-a redus sub-

Scanned with OKEN Scanner

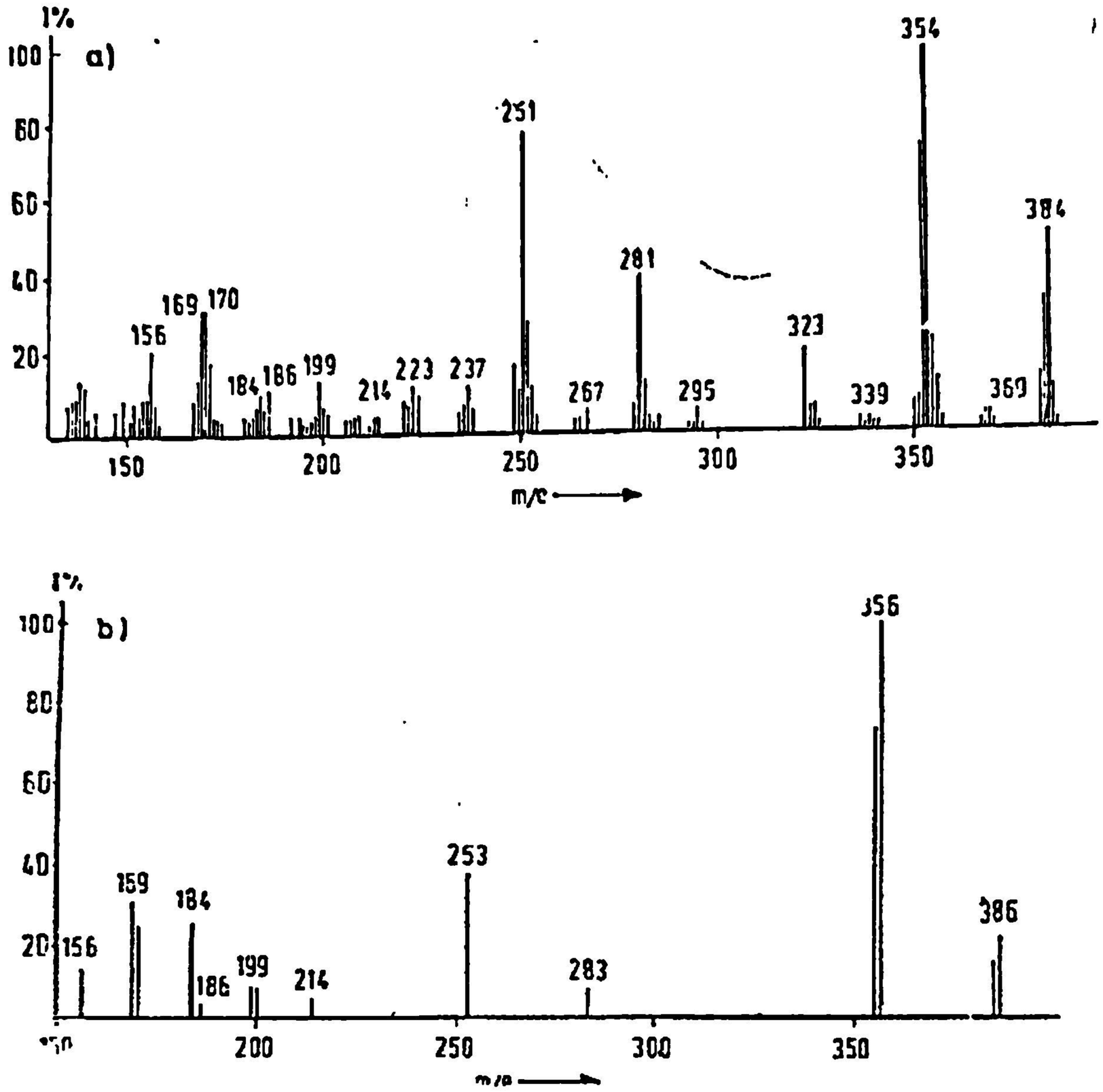


Fig. 4—16. Exemplul 7. Spectrul de masă al unui amestec de alcaloizi cu structură necunoscută (a) şi al produsului lor de hidrogenare catalitică (b).

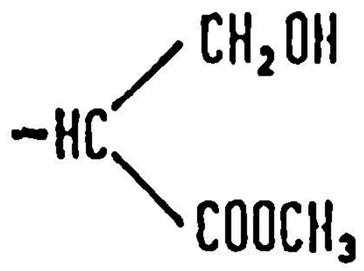
stanţa cu $LiAlH_4$ şi s-a obţinut un spectru în care picurile moleculare s-au deplasat la *m/e* 356 respectiv 326, adică cu 28 um, ceea ce corespunde transformării:

$$COOCH_3 \longrightarrow CH_2OH,$$

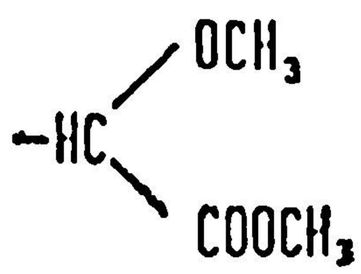
vi) Scăzînd cele 59 um corespunzătoare grupei $COOCH_3$ din totalul de 103 um conţinute în partea necunoscută a moleculei, mai rămîn 44 um. Această grupă de atomi nu poate conţine N, deoarece partea *A* conţine deja 2 atomi de azot. Un azot în plus ar încălca regula azotului (*M* e par) iar 2 atomi de azot la 44 um nu e plauzibil. Deci, această grupă conţine C, H, O ($C_3H_8 = 44$ e exclus, fiind o hidrocarbură saturată care nu se mai poate lega de restul moleculei). Unica formulă posibilă pentru cele 44 um

Scanned with OKEN Scanner

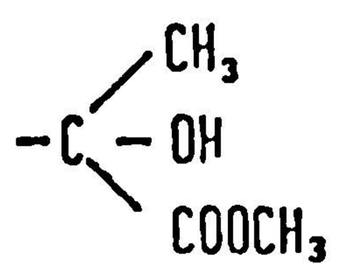
este C_2H_4O, permiţînd formulările C, D şi *E* pentru fragmentul de masă 103.



C



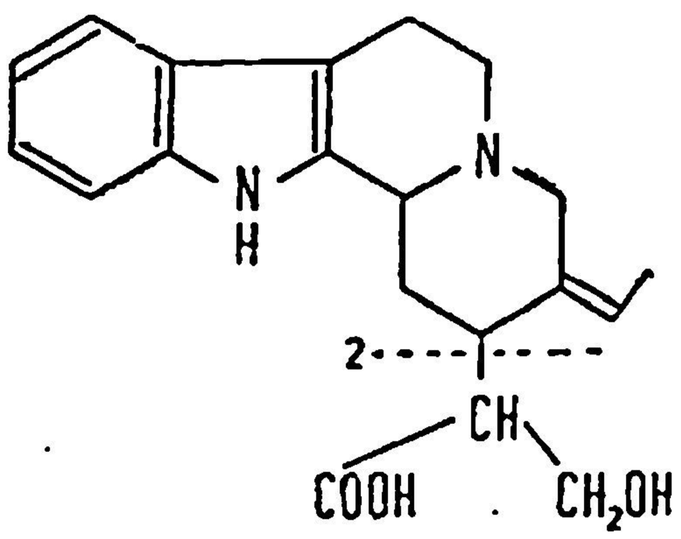
D



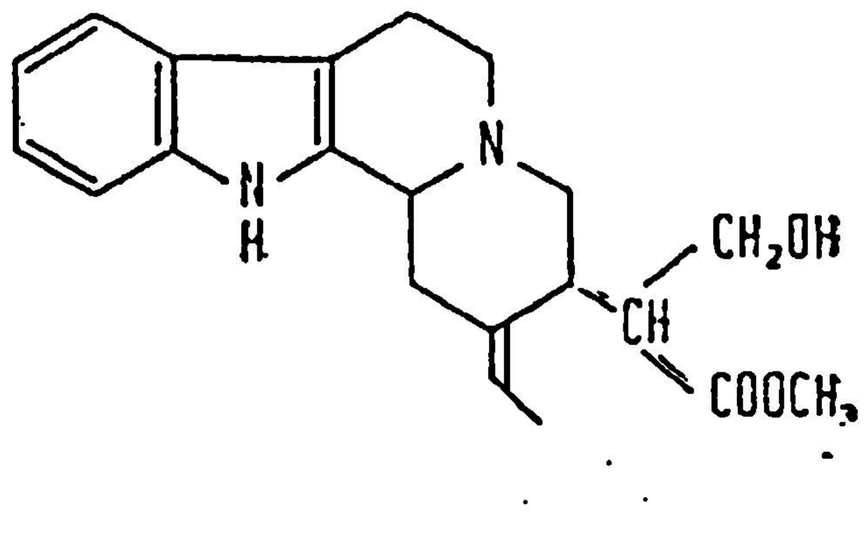
E

Analizînd spectrul produsului de reducere cu $LiAlH_4$ s-a stabilit ca valabilă formularea *C*.

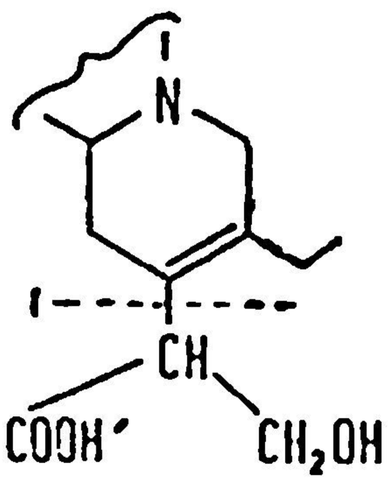
vii) Însumînd masele părţilor stabilite 198 (*A*) + 103 + 24 (C=C) se obţine 325 care scăzut din masa moleculară dă 29. Dintre cele două posibilităţi, CHO sau C_2H_5, ultima apare necesară pentru asamblarea părţilor moleculei. Este logic să se presupună că cei 2 atomi de carbon ai grupei C_2H_5, sau cei angajaţi în dubla legătură vor închide al patrulea ciclu al moleculei, formînd produşii *F*, *G*, *H*, *I*.



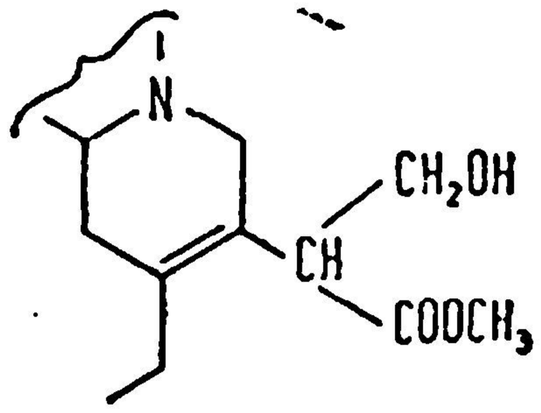
F



G



H



I

Formele *G*, *I* sînt excluse din motive biogenetice.

Formularea *H* cu dubla legătură în ciclu este infirmată de faptul că formarea ionului *M*—103 ar trebui să aibă loc printr-o scindare improbabilă a unei legături vinilice (1) în timp ce formularea *F* permite o scindare alilică favorabilă (2) a restului 103.

Scanned with OKEN Scanner

Este evident că un spectru de înaltă rezoluţie ar fi uşurat mult problema, însă, aşa cum a reieşit din acest exemplu mai complex, chiar şi numai pe baza spectrelor de joasă rezoluţie, combinate cu metode chimice, se poarte determina structura compuşilor organici.

4.5. PROBLEME PROPUSE

Interpretarea individuală de către cititor a cîtorva spectre de masă a unor compuşi simpli îi vor da acestuia posibilitatea să verifice în ce măsură şi-a însuşit noţiunile de bază ale interpretării spectrelor de masă ale compuşilor organici. În anexa 8 sînt date soluţiile problemelor.

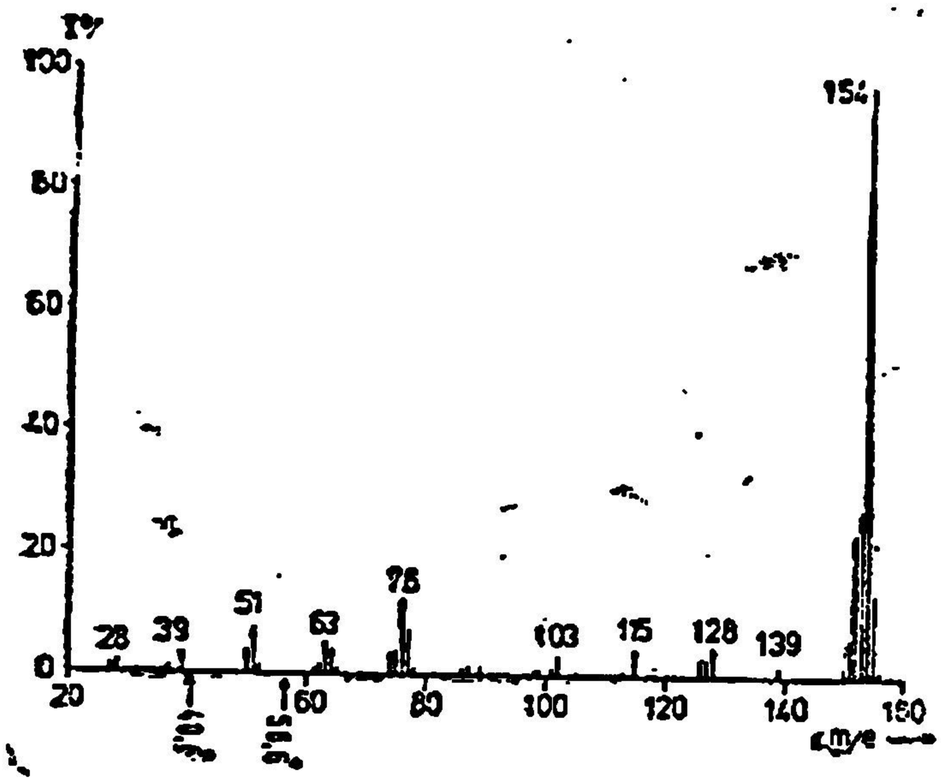


Fig. 4—17. Problema 1.

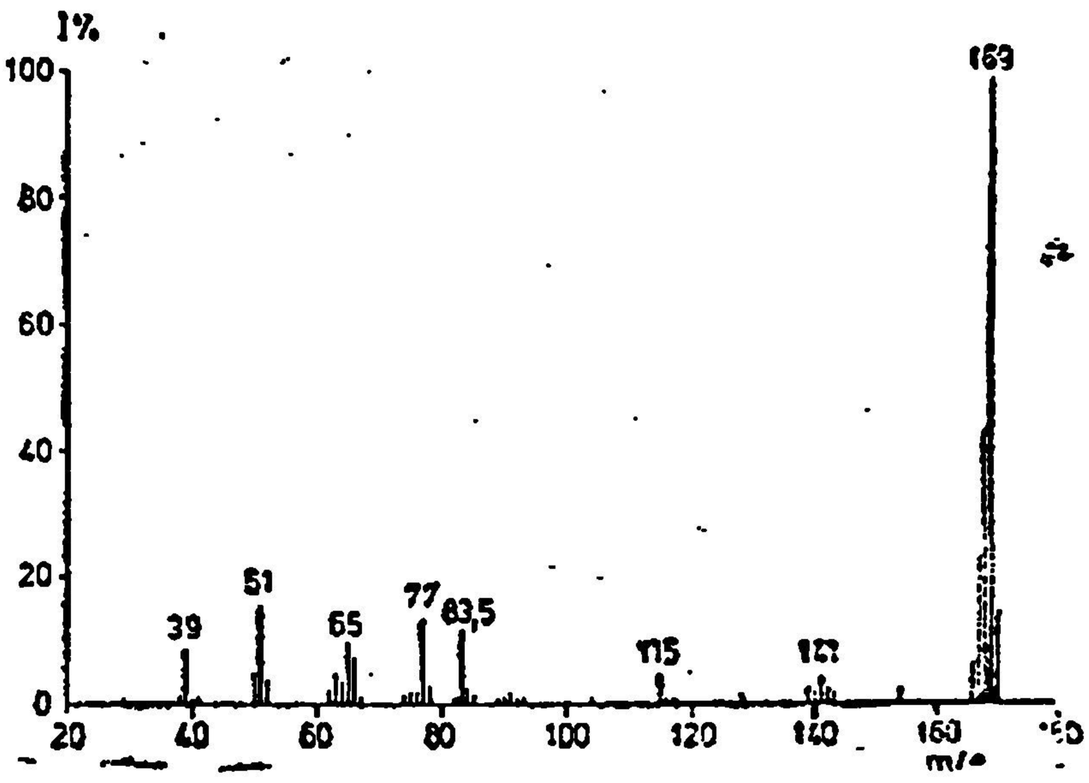


Fig. 4—18. Problema 2.

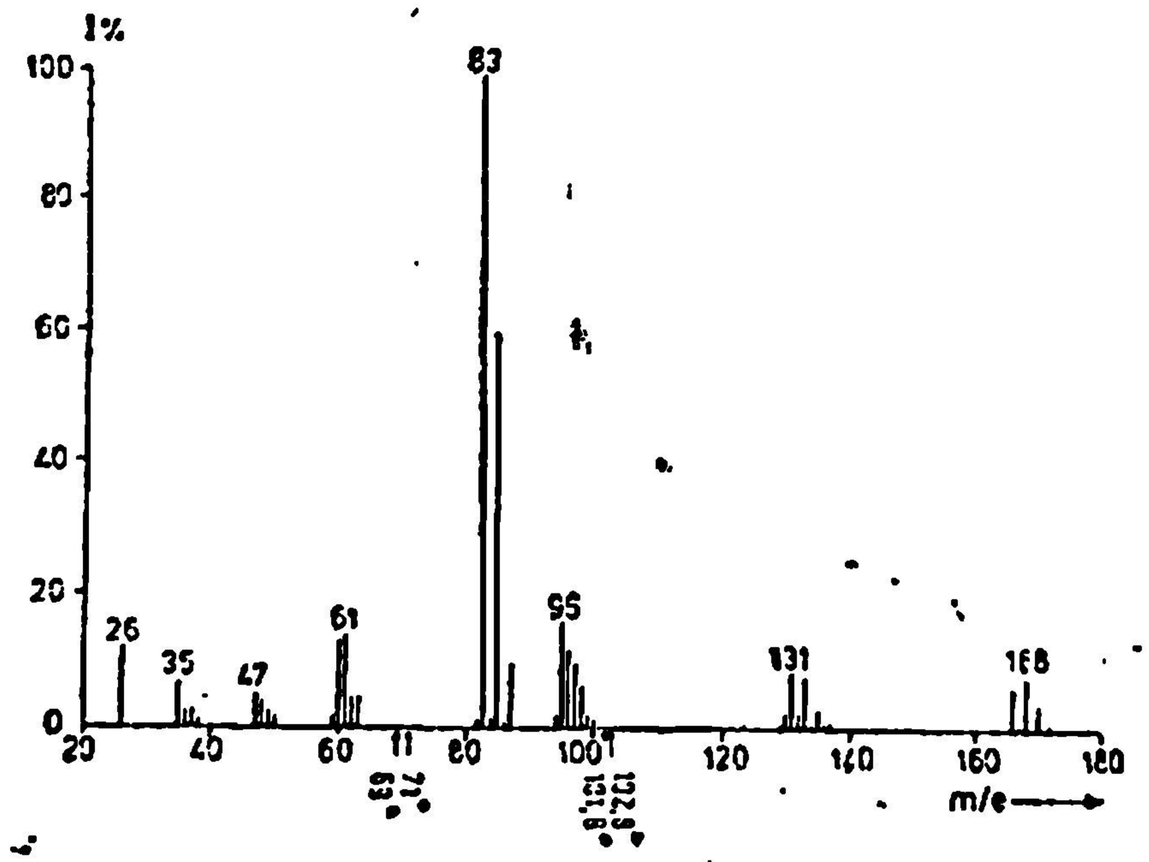


Fig. 4—19. Problema 3.

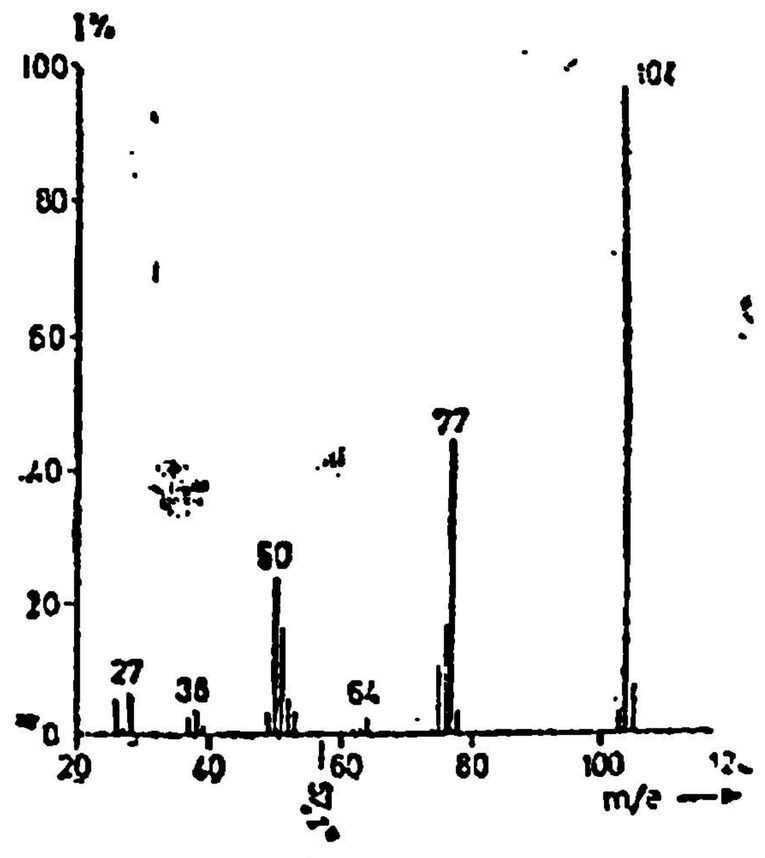


Fig. 4—20. Problema 4.

Scanned with OKEN Scanner

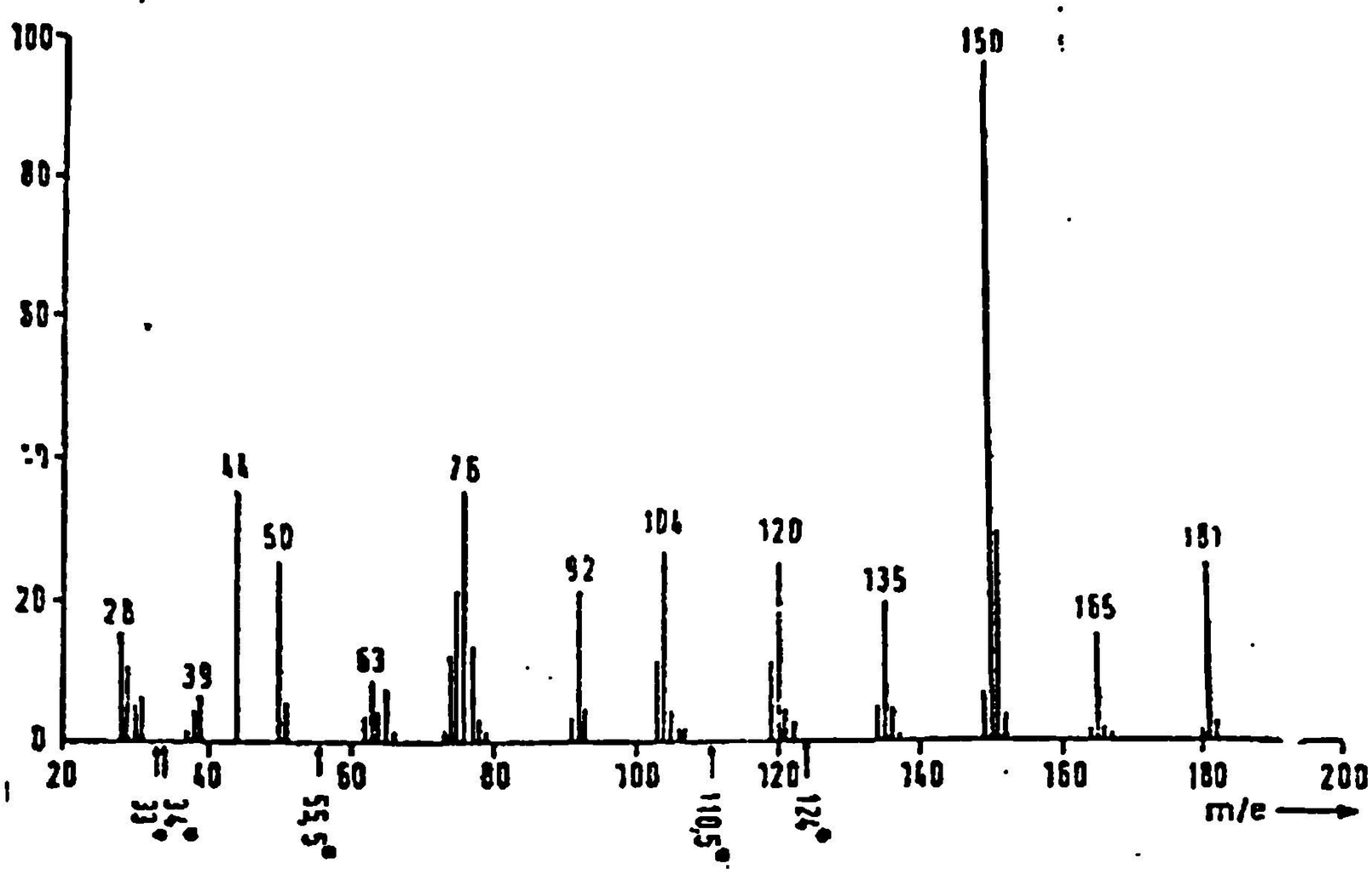


Fig. 4—21. Problema 5.

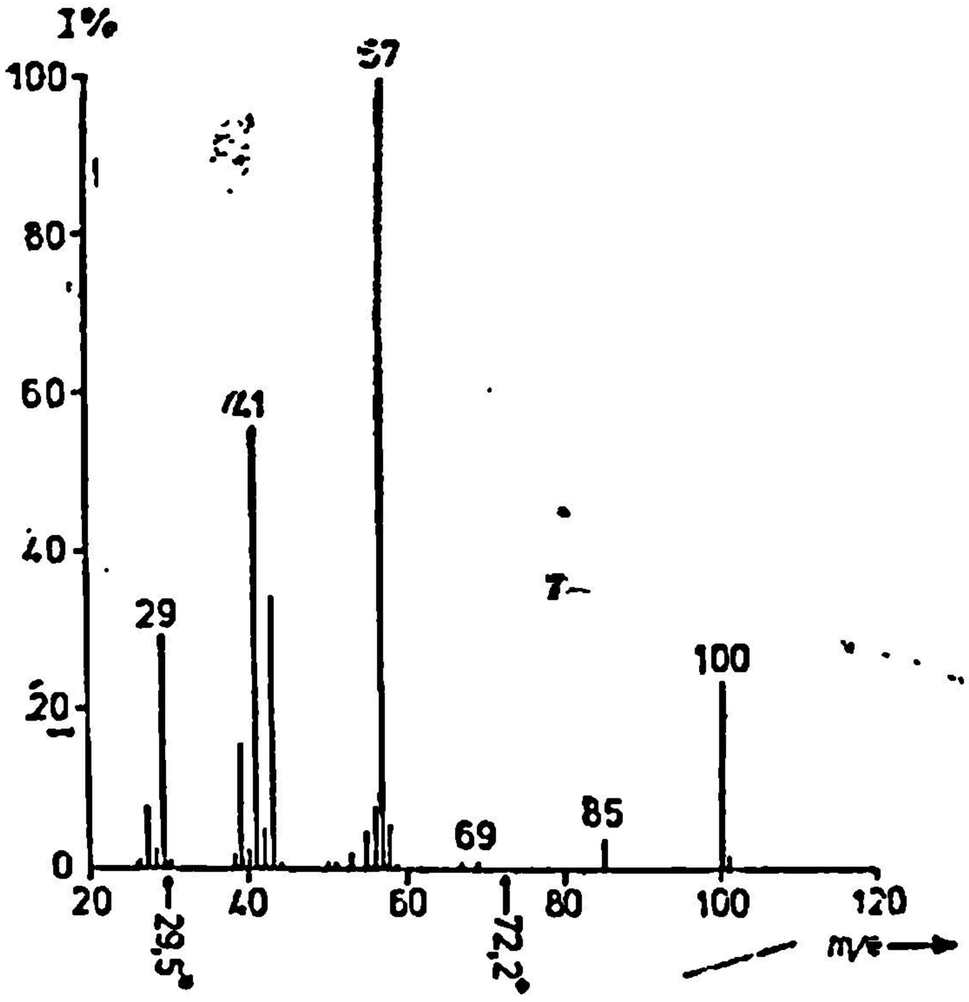


Fig. 4—22. Problema 6.

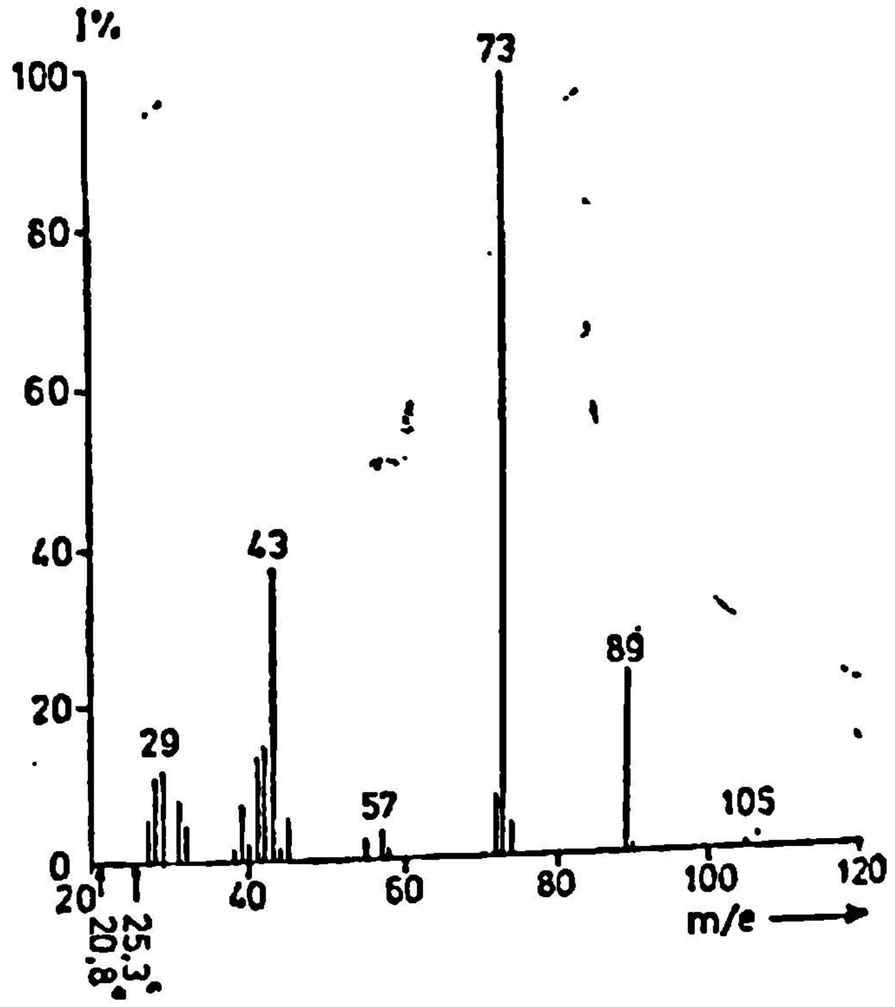


Fig. 4—23. Problema 7.

Scanned with OKEN Scanner

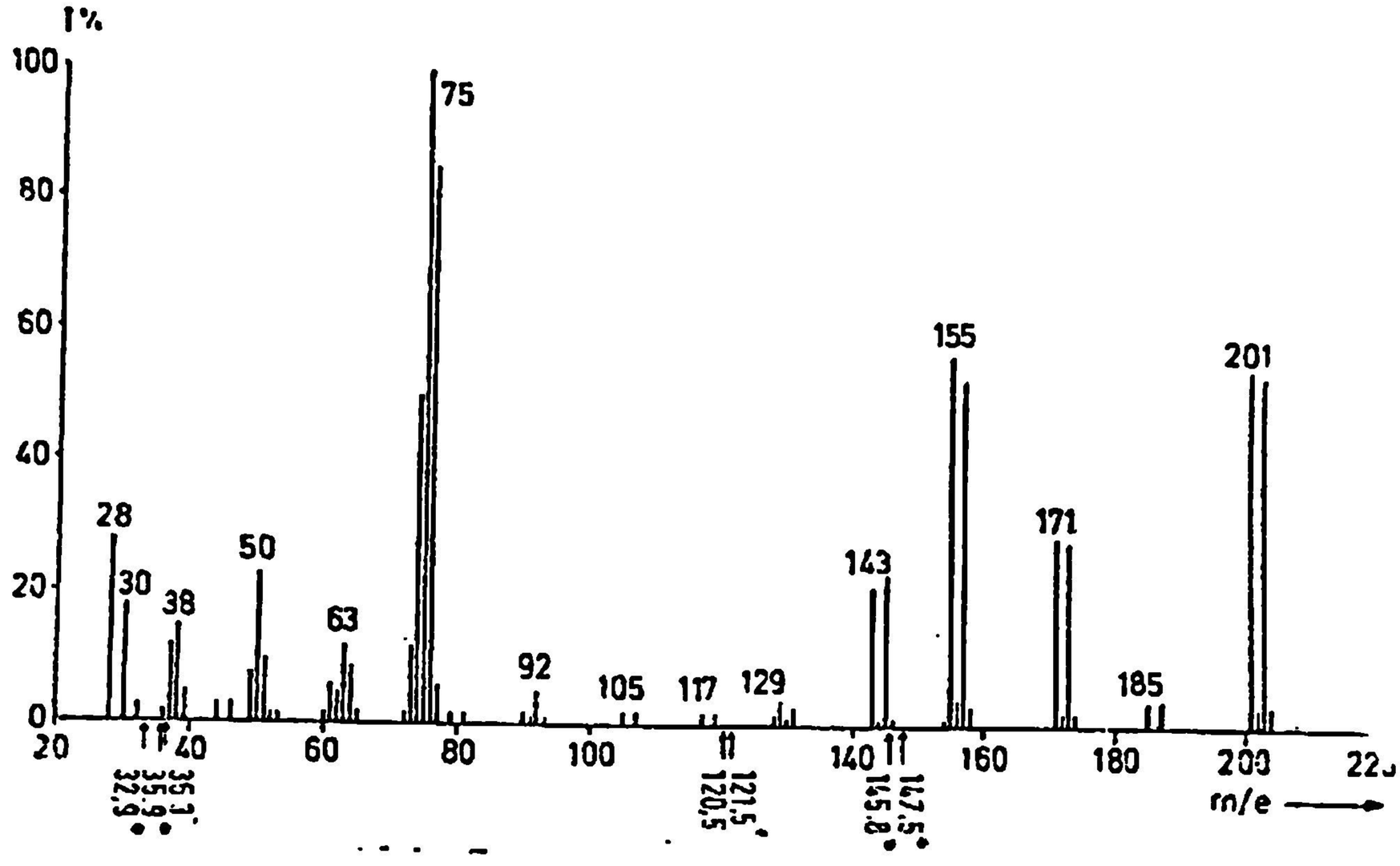


Fig. 4—24. Problema 8.

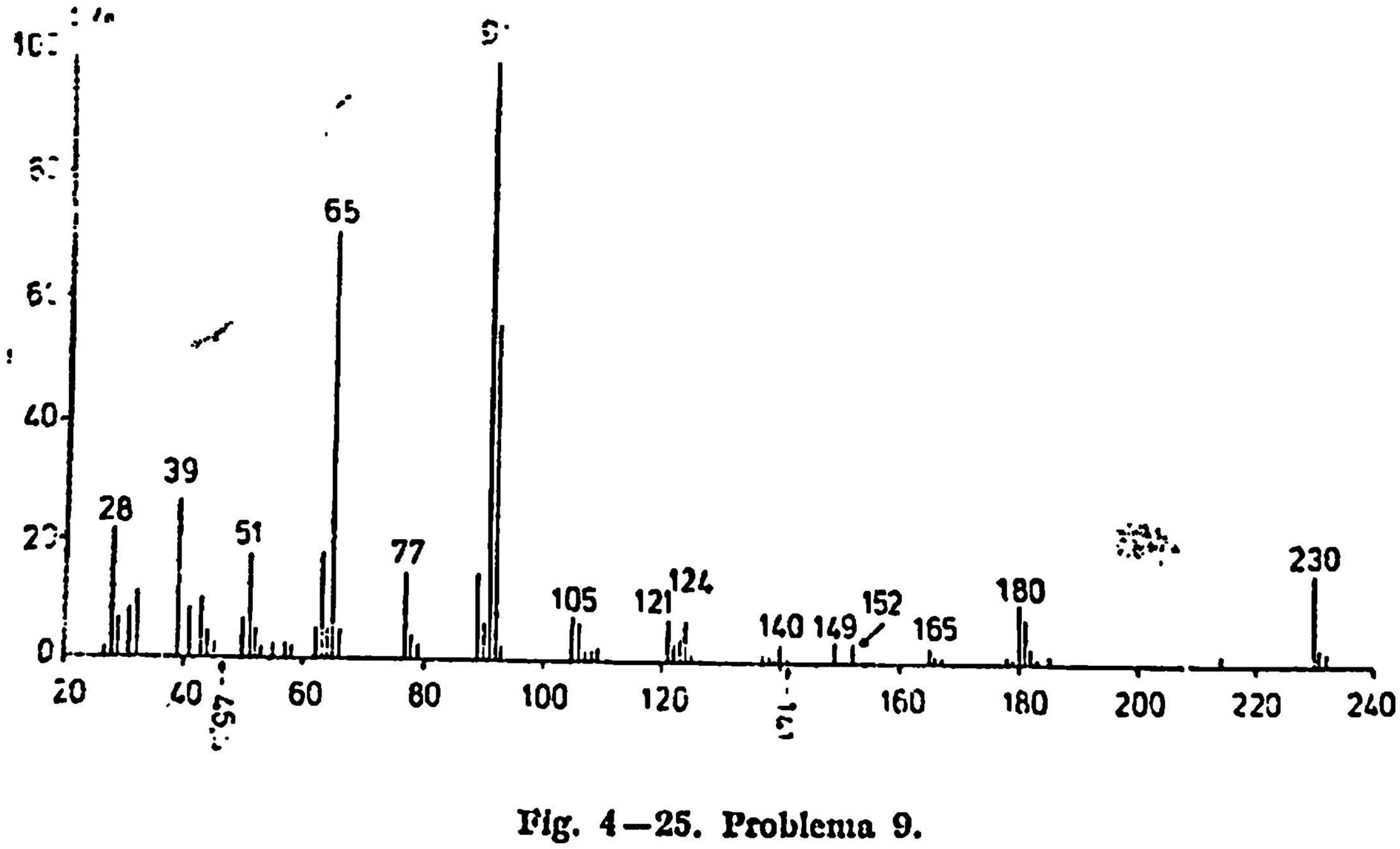


Fig. 4—25. Problema 9.

Scanned with OKEN Scanner

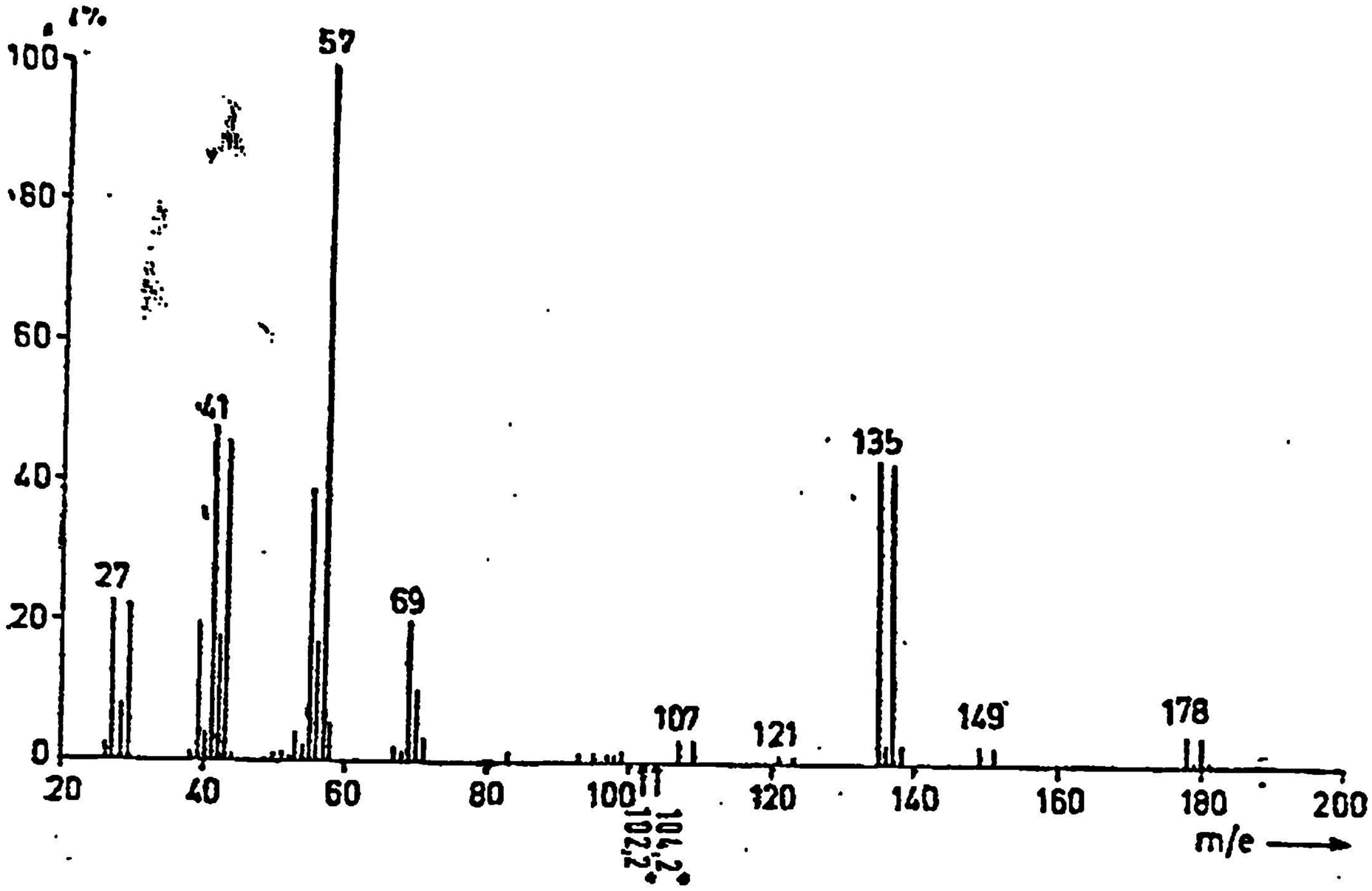


Fig. 4—26. Problema 10.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1

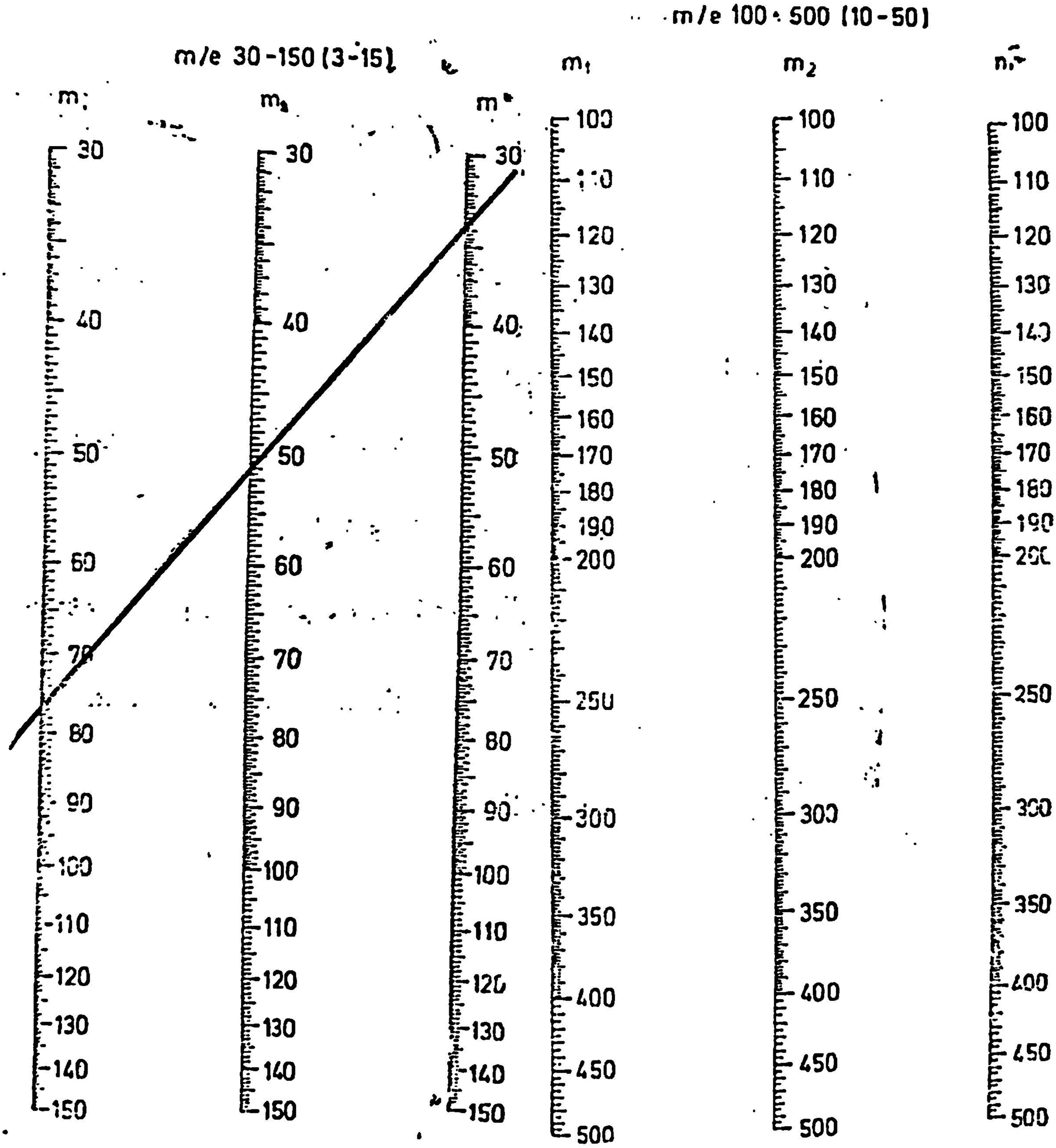
MASELE EXACTE A CÎTORVA ATOMI PREZENȚI ÎN COMPUȘII ORGANICI

Elementul	*Masa*	*Elementul*	*Masa*
^{1}H	1,0078246	^{28}Si	27,976929
^{2}H	2,0141022	^{29}Si	28,976492
^{10}B	10,012940	^{30}Si	29,973758
^{11}B	11,009307	^{31}P	30,973764
^{12}C	12,0000000	^{32}S	31,9720727
^{13}C	13,0033554	^{33}S	32,9714635
^{14}N	14,0030738	^{34}S	33,9768628
^{15}N	15,0001088	^{35}Cl	34,9688531
^{16}O	15,9949141	^{37}Cl	36,9659034
^{17}O	16,9991322	^{79}Br	78,91839
^{18}O	17,9991616	^{81}Br	80,91642
^{19}F	18,9984022	^{127}I	126,90466

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 2

NOMOGRAME PENTRU DETERMINAREA TRANZIŢIILOR METASTABILE.



ANEXA 3

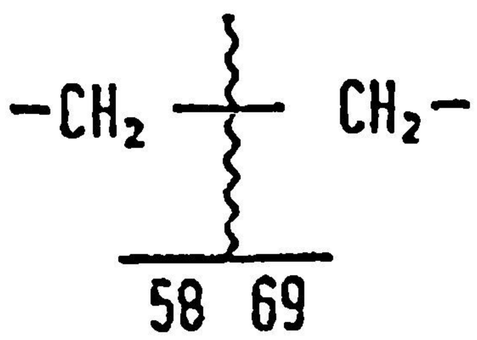
SIMBOLURI UZUALE IN SPECTROMETRIA DE MASĂ.

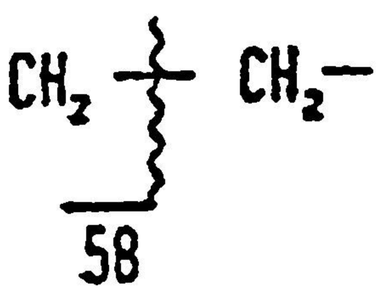
$M^{\cdot+}$	Ion molecular: un ion format prin pierderea unui electron din molecula originală.
$[X]^+$	Ion cu număr par de electroni.
$[X]^{\cdot+}$	Ion cu număr impar de electroni sau radical-ion.
m^*	pic metastabil.
$\xrightarrow{*}$	pentru acest proces a fost observat un pic metastabil.
	transpoziţie de schelet.
	„cîrlig", deplasarea unui singur electron
	„săgeată", deplasarea a doi electroni
	heteroliză.
	homoliză.

sau

Scanned with OKEN Scanner

reprezentarea schematică a ruperii legăturii dintre atomii 1 şi 2.


specia dă un fragment de masă 58 (sarcina pozitivă rămîne în partea stîngă) şi unul de masă 69 (sarcina pozitivă rămîne în partea dreaptă).


prin ruperea legăturii respective se obţine un fragment de masă 58 care reţine sarcina pozitivă.

$[R]^+$, $[R]^\pm$ nu se poate preciza locul sarcinii pozitive.

$\urcorner^+$, $\urcorner^\pm$ acelaşi sens, folosite pentru micşorarea parantezelor pătrate în cazul formulelor de structură.

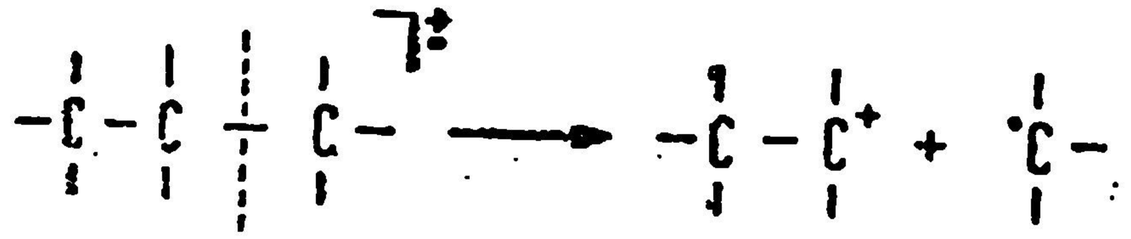
Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 4

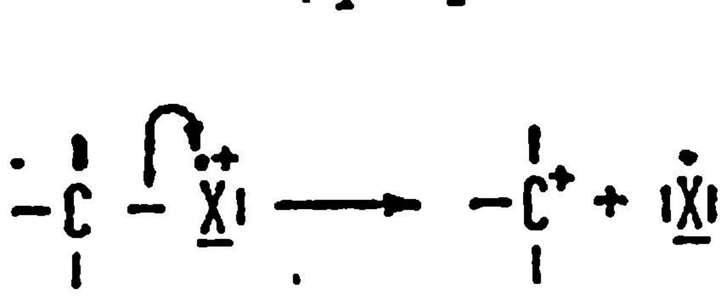
REPREZENTAREA SCHEMATICĂ A PRINCIPALELOR TIPURI DE FRAGMENTĂRI ALE COMPUȘILOR ORGANICI

Fragmentări simple: (Tip *S*)

Tip S_1:

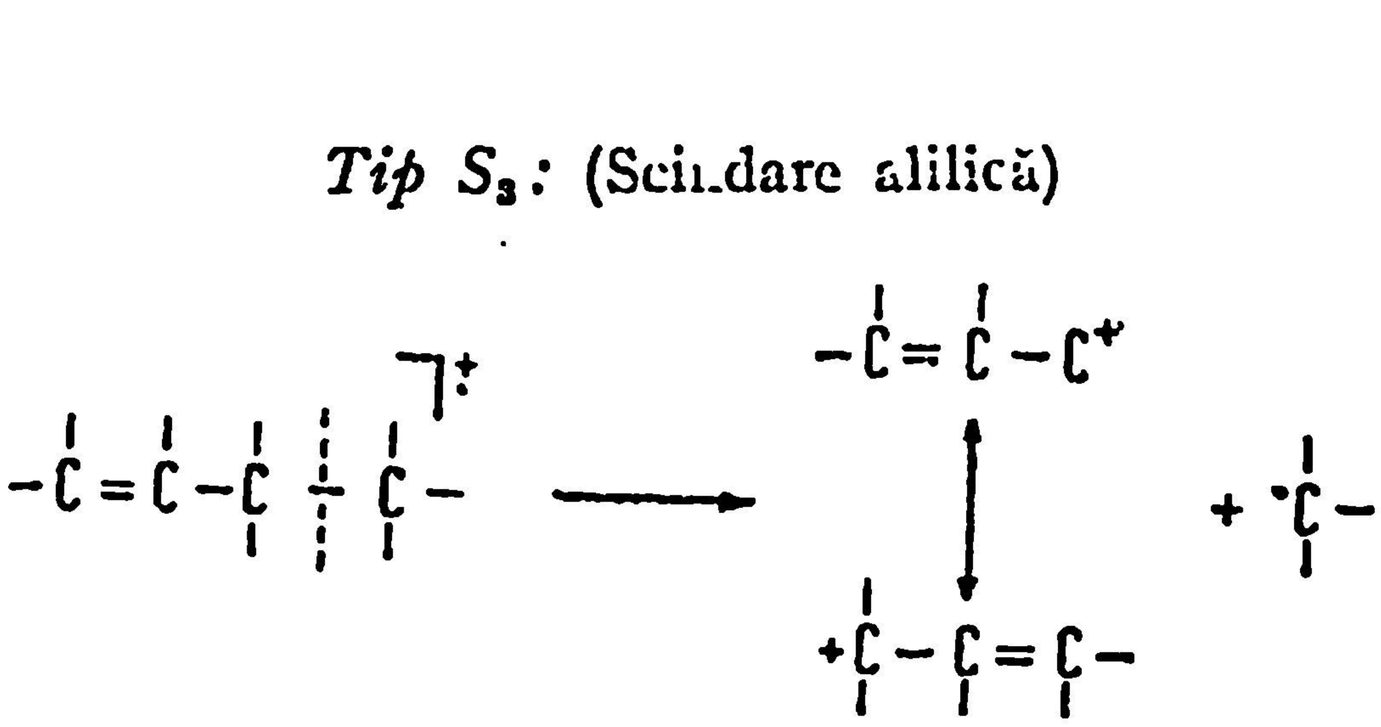


Tip S_2:

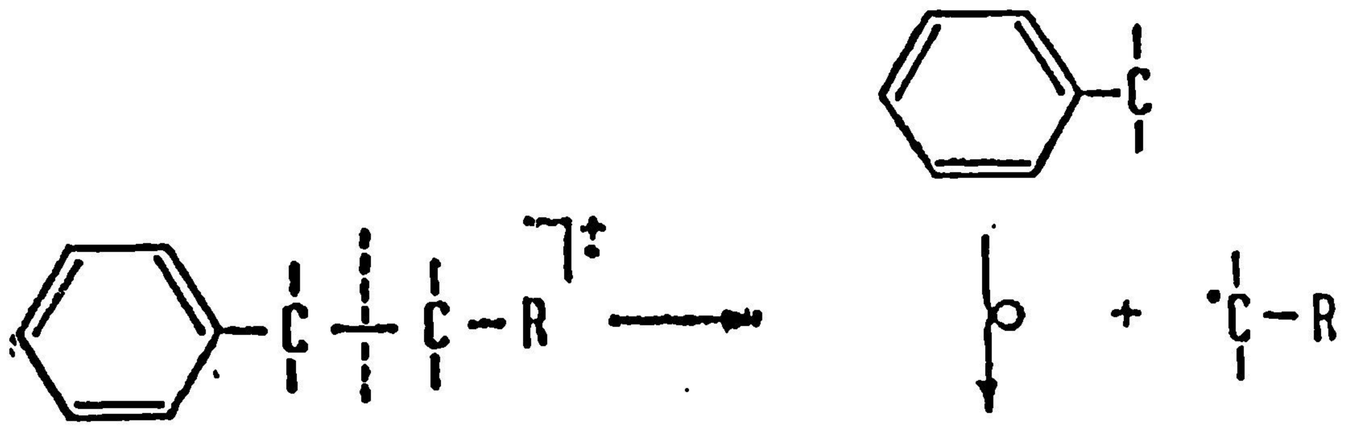


Tip S'_2:

Tip S_3: (Scindare alilică)

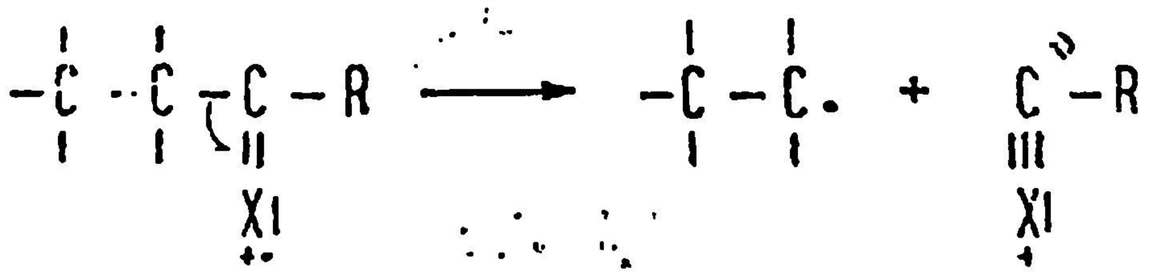


Tip S_4: (Scindare tropilică)

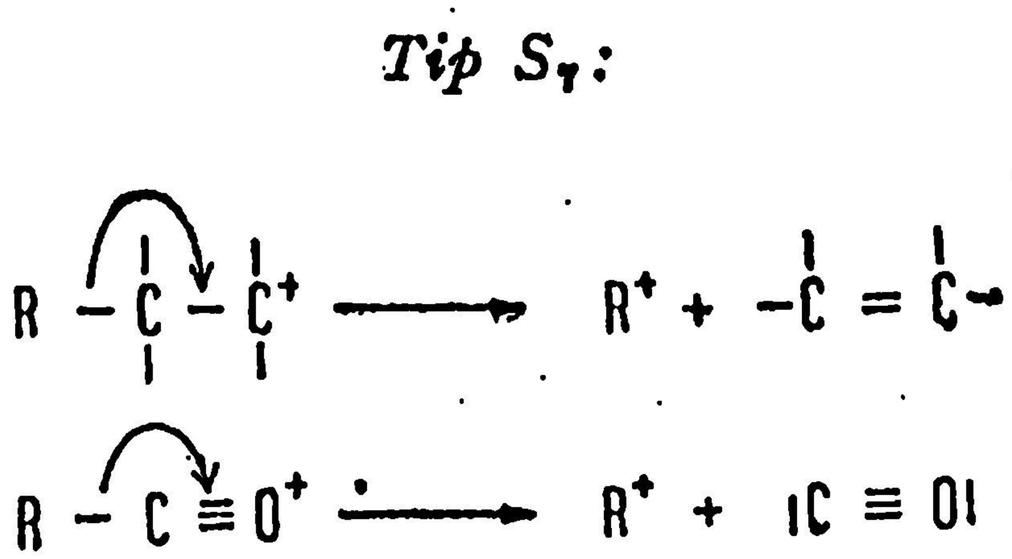


Tip S_5: (Scindare α sau „oniu")

Tip S_6: (Scindare α sau „oniu")

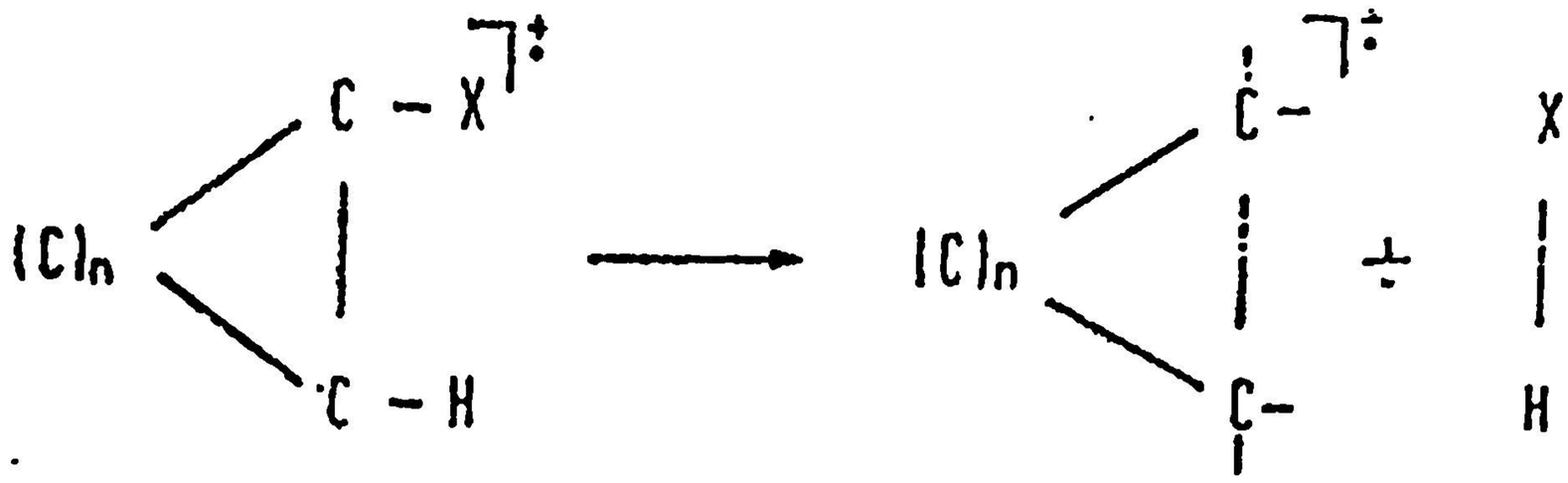


Tip S_7:

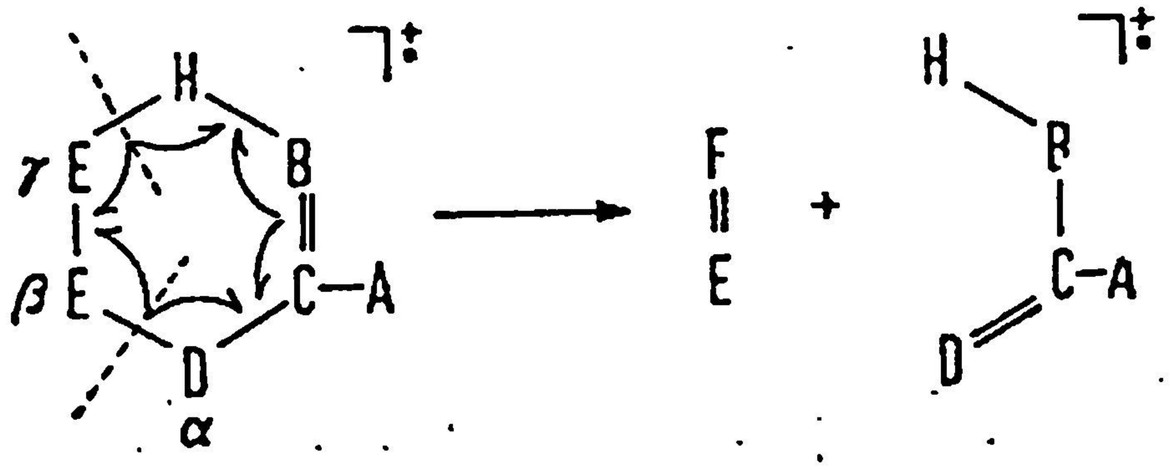


Fragmentări ce decurg cu transpoziţia unui atom de hidrogen (Tip *T*)

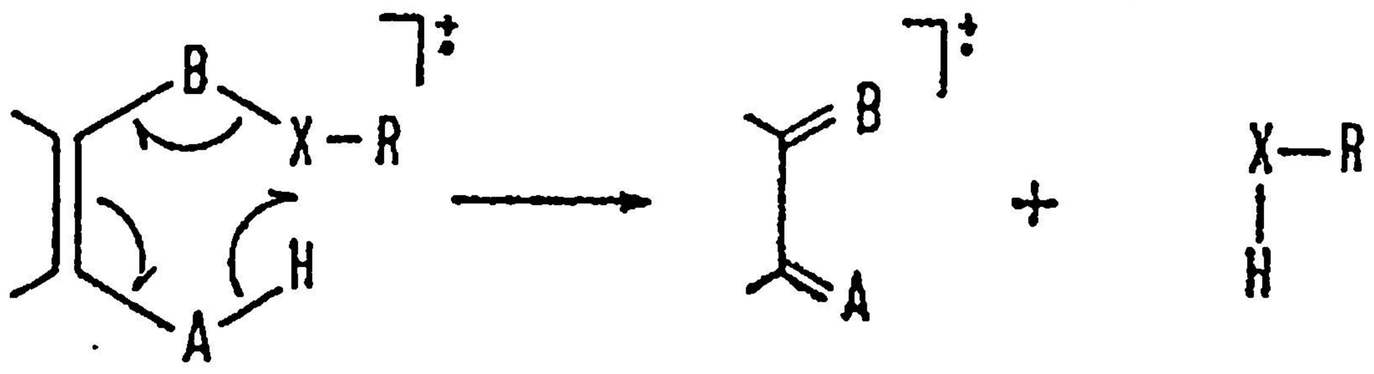
Tip T_1:



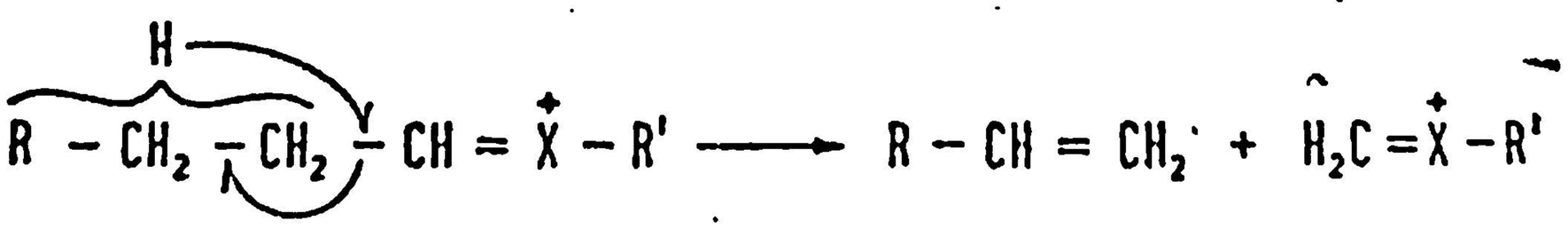
Tip T_2: (McLafferty)



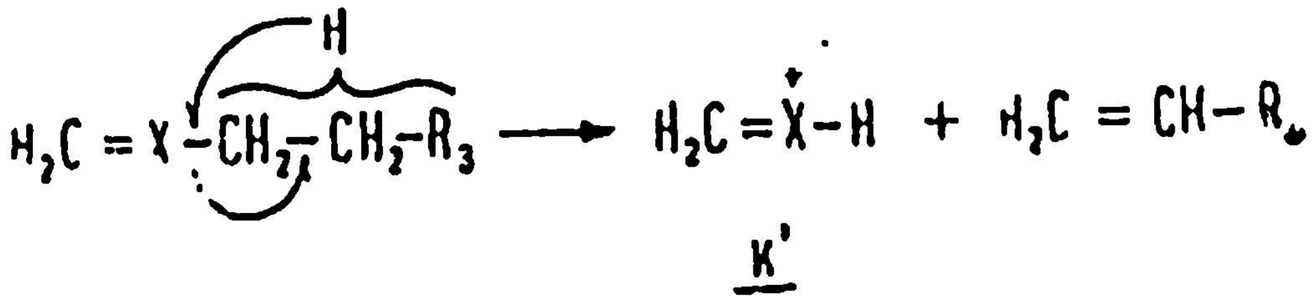
Tip T_3: (Retro-adiţii-1,4)



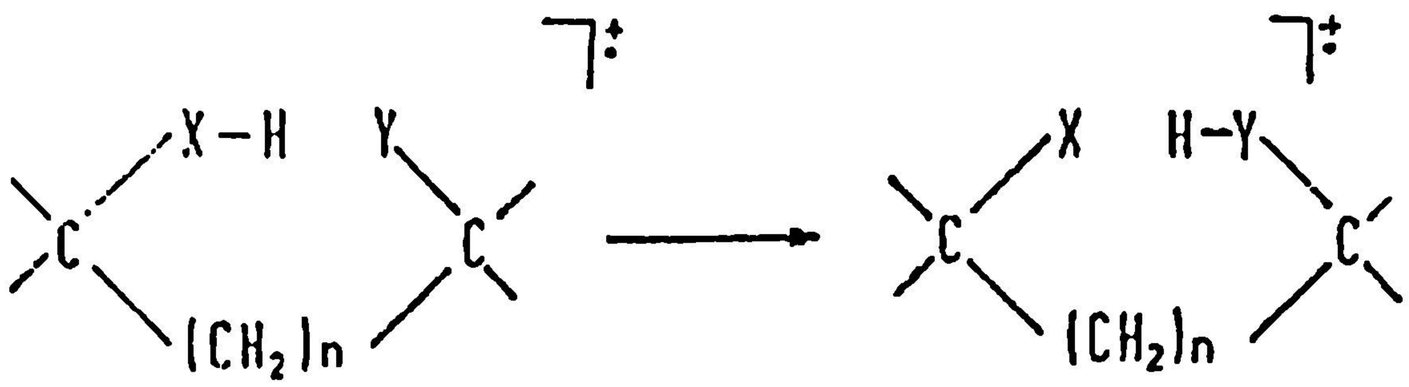
Tip T_4:



Tip T_4':

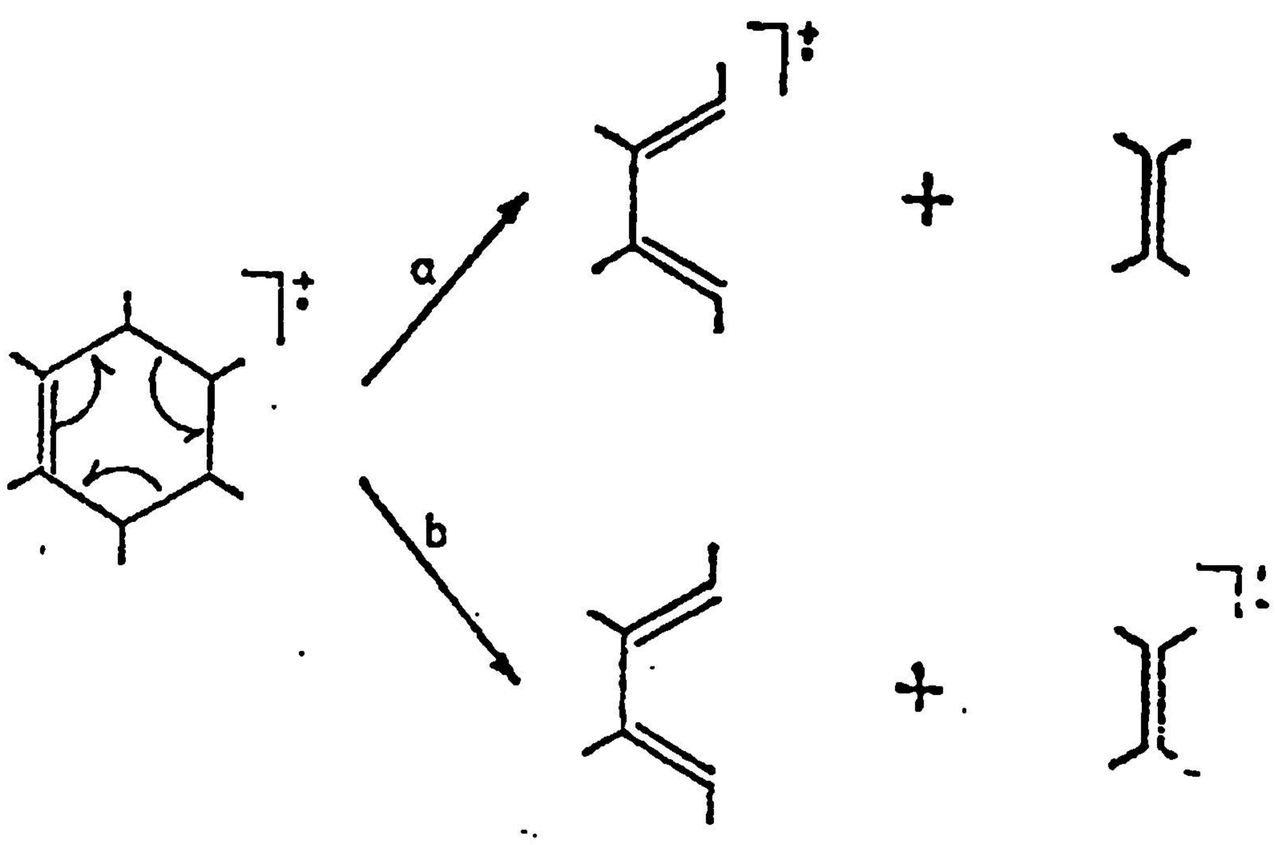


Tip T_5: (Ion-dipol)

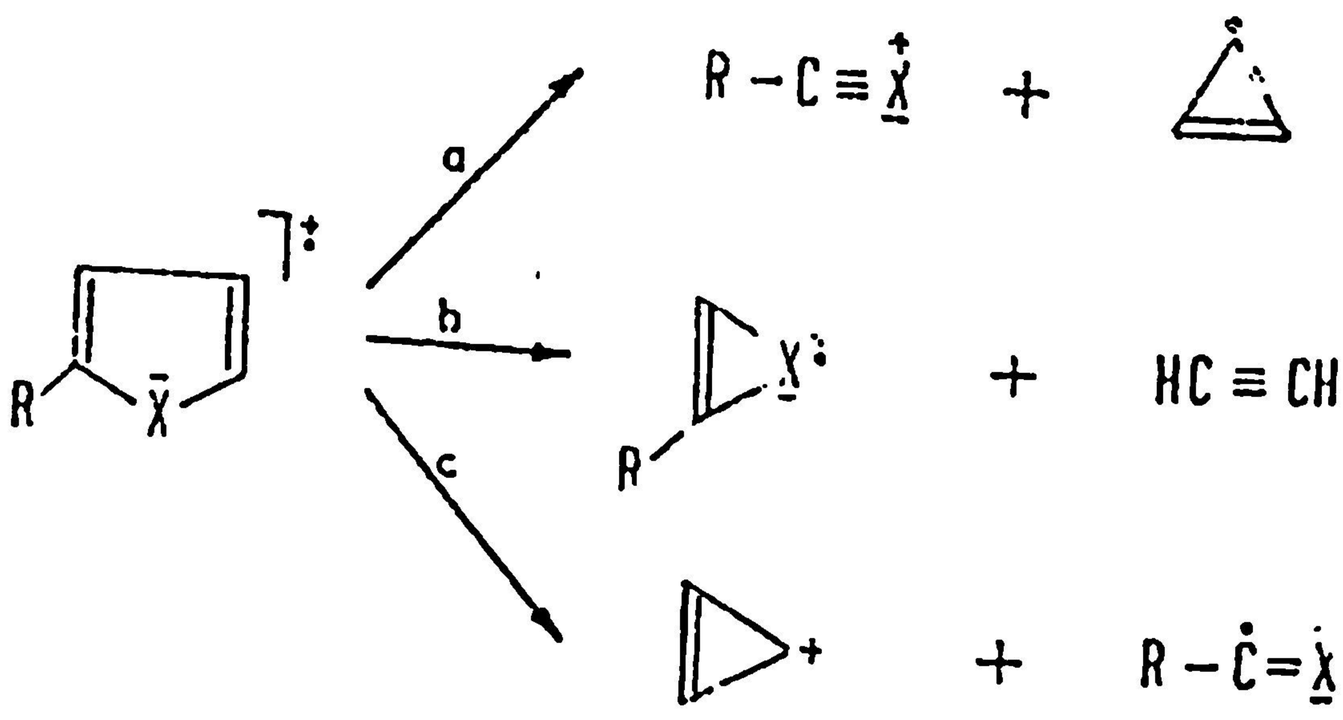


Fragmentări complexe (Tip *C*)

Tip C_1: (Retro-Diels-Alder)

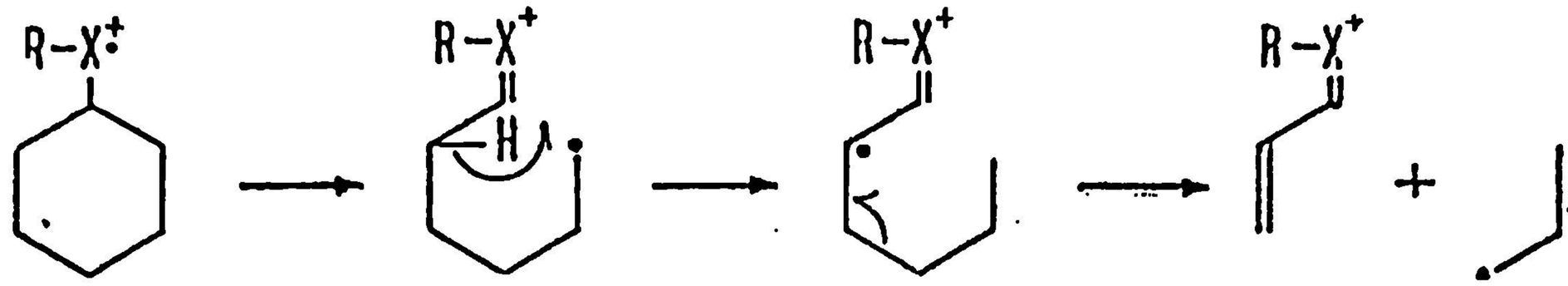


Tip C_2:



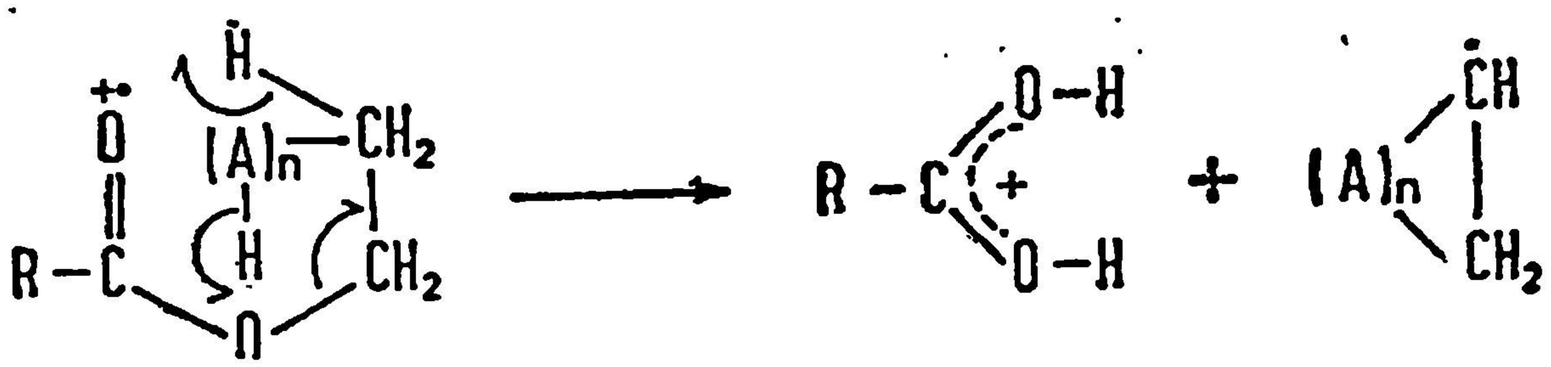
Scanned with OKEN Scanner

Tip C_3:

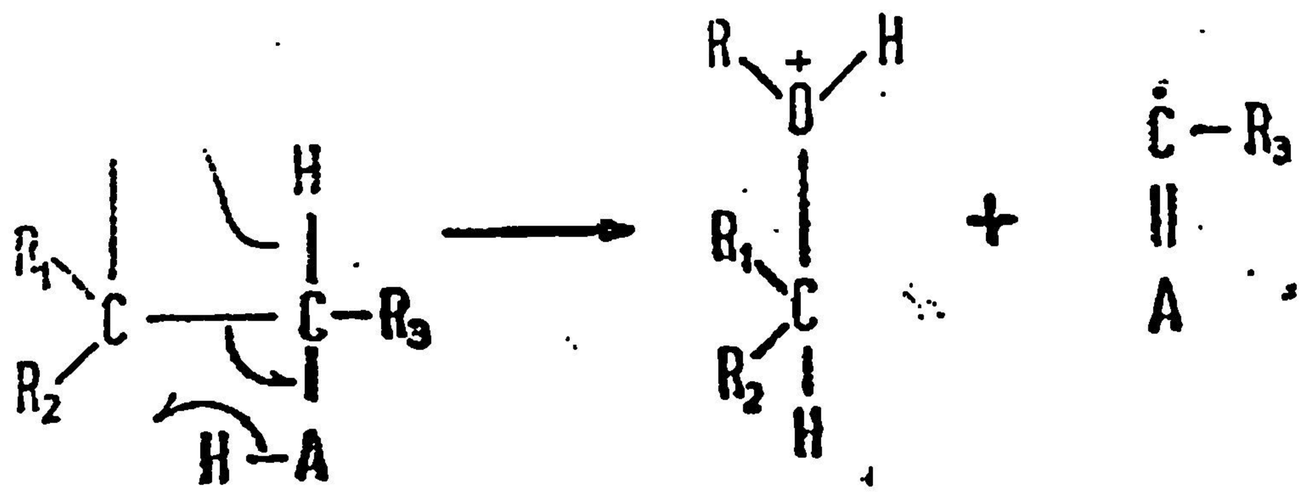


Fragmentări cc decurg cu transpoziţia a doi atomi de hidrogen: (Tip *DT*)

Tip DT_1:



Tip DT_2:



Transpoziţii de schelet. (Tip *TS*)

Tip TS_1: Transpoziţii ale grupelor alchil, aril, fenil etc.

Tip TS_2: Transpoziţii cu eliminare de molecule stabile.

Tip TS_3: Alte transpoziţii de schelet.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 5

PROCEDURA STANDARD DE INTERPRETARE A SPECTRELOR DE MASĂ ALE COMPUȘILOR CU STRUCTURĂ NECUNOSCUTĂ.

1. Studierea tuturor informațiilor suplimentare (spectroscopice, chimice, proveniența probei)
2. Pregătirea spectrului de masă pentru interpretare, verificîndu-se cu atenție masele (§ 1.3.2).
3. Stabilirea cu precizie de o zecimală a poziției picurilor metastabile (§ 2.4).
4. Recunoașterea picului molecular (§ 2.2.2.).
5. Observarea abundenței relative a grupului de picuri corespunzătoare ionului molecular în vederea stabilirii unor elemente componente (clor, brom, sulf, siliciu) (§ 2.2.3)
6. Aprecierea intensității picului molecular în comparație cu picul de bază în vederea stabilirii aproximative a stabilității moleculei (pic molecular intens — compuși aromatici, pic molecular puțin intens sau inexistent — compuși alifatici ramificați, alcooli etc.) (§ 2.2.1).
7. Stabilirea ionilor cu sarcină dublă. Aceștia indică prezența ionilor de mare stabilitate ce conțin un sistem de electroni π(§ 2.5).
8. Stabilirea formulei moleculare a substanței (§ 2.2.4).
9. Calcularea echivalentului de duble legături (§ 4.1.1).
10. Calcularea diferențelor de masă între picul molecular și picurile fragmentelor ionice precum și între diferitele fragmente ionice (determinarea particulelor neutre scindate; § 4.1.2.1, anexa 6).
11. Stabilirea tranzițiilor metastabile (§ 2.4).
12. Studierea picurilor începînd cu masele mici, cu scopul găsirii de picuri corespunzătoare unor fragmente cheie (§ 4.1.2.2, anexa 7).
13. Postularea structurilor pentru ionii cei mai abundenți ținînd cont de regula azotului (§ 2.2.2.1).
14. Postularea tuturor structurilor moleculare posibile și excluderea lor treptată pe baza datelor obținute în etapele anterioare.

Scanned with OKEN Scanner

15. Postularea structurii moleculare, care trebuie apoi confirmată prin:
    — spectre de masă de referinţă ale compuşilor înrudiţi (tehnica comparării spectrelor, § 4.1.2.3)
    — spectrul de masă al unei mostre autentice (dacă ea există)
    — combinarea spectrometriei de masă cu metodele chimice (§ 4.2)
    — alte metode fizico-chimice
    — sinteza totală.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 6

SEMNIFICAȚIA CÎTORVA PICURI $M-X$

Diferența de masă între M^+ și $(M-X)^+$	Formula probabilă a părții sciudate	Fragmentare specifică pentru
1	2	3
1	$\cdot H$	multe clase de substanțe
15	$\cdot CH_3$	grupa CH_3 (dacă picul e intens)
16	$\cdot NH_2$	amide și sulfonamide aromatice
	$\cdot O$	N-oxizi, sulfoxizi, nitroderivați aromatici, epoxizi, chinone
17	$\cdot OH$	acizi aromatici simpli, sulfoxizi
	NH_3	diamino-derivați, unii esteri ai aminoacizilor
18	H_2O	alcooli, acizi
19	$H_2O + \cdot H$	alcooli
	F^-	perfluoro-derivați
20	HF	fluoruri de alchil
26	$HC\equiv CH$	nuclee aromatice
27	HCN	amine aromatice, heterocicli cu azot
28	CO	chinone, tropone, formiați, fenoli, heterocicli cu oxigen
	$\cdot H + HCN$	heterocicli cu azot
	$H_2C=CH_2$	multe clase de substanțe
29	$CH_2=CH_2 + H\cdot$	multe clase de substanțe
	$\cdot C_2H_5$	grupe etil sau compuși aliciclici
	$\cdot CHO$	aldehide aromatice, fenoli simpli
	$\cdot H + CO$	chinone
	$CH_2=NH$	purine, alcaloizi
30	CH_2O	eteri aromatici simpli
	$\cdot NO$	nitroderivați aromatici, nitriți
31	$\cdot OCH_3$	esteri metilici, dimetil-acetali și cetali.
	$\cdot CH_2OH$	grupa CH_2OH la un centru de ramificație

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3
32	CH_3OH	esteri metilici ai acizilor nesaturaţi şi bibazici
33	$H_2O + CH_3\cdot$	terpene, hidroxisteroide
	$HS\cdot$	diferiţi compuşi cu sulf
	$CH_2F\cdot$	fluorură
34	H_2S	mercaptani, sulfuri, disulfuri
35	$Cl\cdot$	cloruri de alchil, cloruri de acizi
36	HCl	cloruri de alchil, clorhidraţi
42	$CH_2=C=O$	N-acetil-derivaţi, enol-acetaţi, fenol-acetaţi, acetaţi nesaturaţi
43	$HCNO$	purine, dioxopiperazine, peptide ciclice
	$CH_3CO\cdot$ sau $\cdot CH_3 + CO$	acetaţi sau $CH_3—CO—R$ cînd R^+ e stabil
44	CH_3CHO	aldehide alifatice
	CO_2	esteri nesaturaţi sau aromatici, anhidride
	$\cdot CONH_2$ sau $\cdot NH_2 + CO$	amide aromatice
45	$C_2H_5O\cdot$	etil-acetali sau cetali, esteri etilici
46	$CH_2=CH_2 + H_2O$	alcooli alifatici liniari superiori
	$\cdot NO_2$	nitroderivaţi alifatici şi aromatici simpli
47	C_2H_4F	fluoruri
58	CH_3COCH_3	metil-cetone alifatice
	$NO + CO$	nitroderivaţi aromatici simpli
59	$\cdot COOCH_3$	$R—COOCH_3$ dacă R^+ e stabil
60	CH_3COOH	acetaţi alifatici
62	$CH_2=CH_2 + H_2S$	mercaptani superiori
64	SO_2	sulfone, sulfonamide
79	$Br\cdot$	$R—Br$
127	$I\cdot$	$R—I$

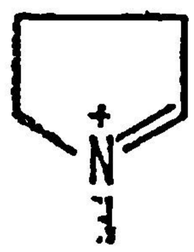
Scanned with OKEN Scanner

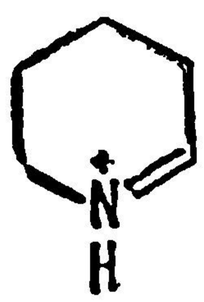
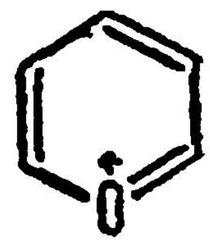
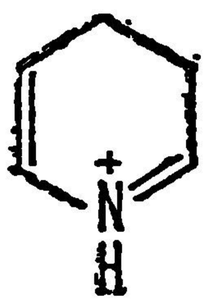
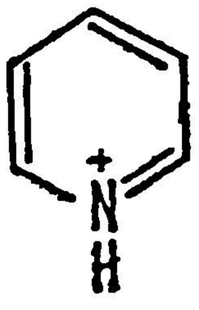
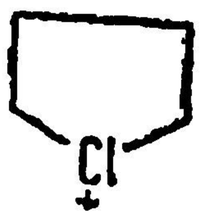
ANEXA 7

SEMNIFICAȚIA CÎTORVA „FRAGMENTE CHEIE"

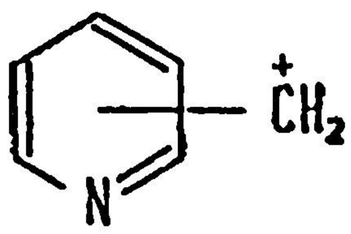
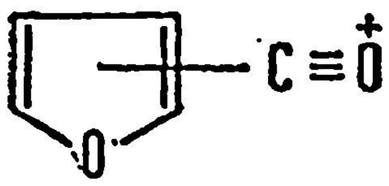
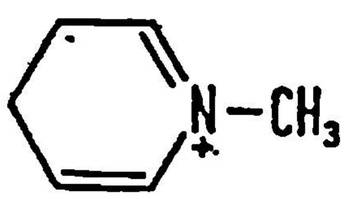
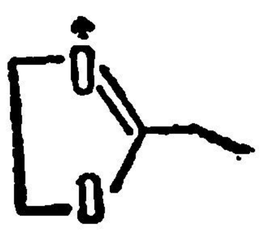
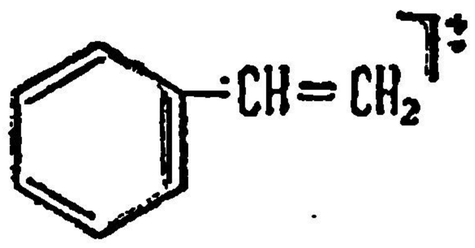
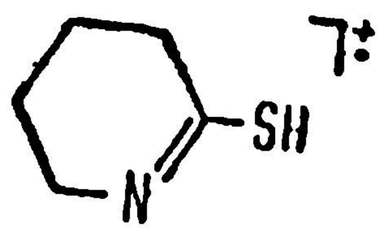
Masa	Formula probabilă	Fragmentare specifică pentru
28	N_2^+	aer în aparat
30	NO^+	nitroderivați alifatici, esteri nitrici
	$CH_2{=}\overset{+}{N}H_2$	amine
31	$CH_2{=}\overset{+}{O}H$	alcooli, eteri
32	O_2^+	aer în aparat
33	HS^+	mercaptani
34	$H_2S^{+\cdot}$	mercaptani
35	Cl^+	clor-derivați
36	$HCl^{+\cdot}$	—„—
39	$C_3H_3^+$	compuși aromatici și heterociclici
40	Ar^+	aer în aparat
43	CH_3CO^+	acetil-derivați
44	$CH_3CH{=}\overset{+}{N}H_2$	amine
	$CO_2^{+\cdot}$	aer în aparat sau provenit prin descompunerea probei
45	$CH_3{-}CH{=}\overset{+}{O}H$	alcooli
	$CH_3\overset{+}{O}{=}CH_2$	eteri
	$COOH^+$	acizi
46	NO_2^+	nitroderivați
47(48)	$CH_3S^+ (CH_3SH^{+\cdot})$	metil-tioeteri
50	$CH_3Cl^{+\cdot}$	clormetilați
51	$C_4H_3^+$	compuși aromatici
58	$CH_2{=}C(OH){-}CH_3^{+\cdot}$	cetone
	$(CH_3)_2\overset{+}{N}{=}CH_2$	amine
59	$CH_3{-}CH(CH_3){=}\overset{+}{O}H$	alcooli
	$C_2H_5{-}CH{=}\overset{+}{O}H$	alcooli

Scanned with OKEN Scanner

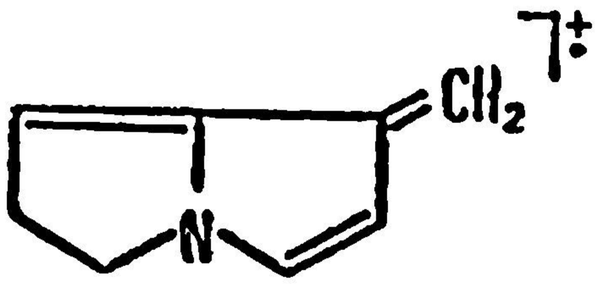
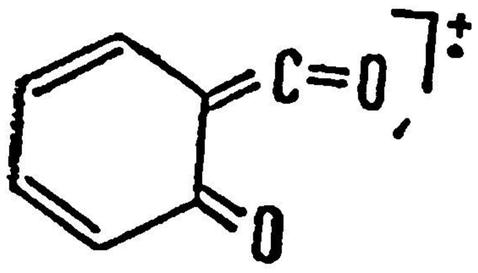
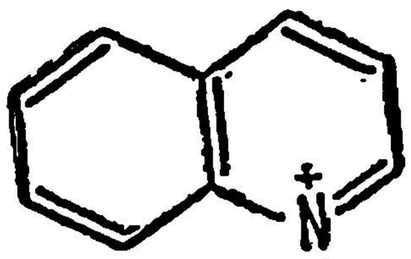
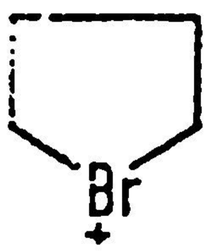
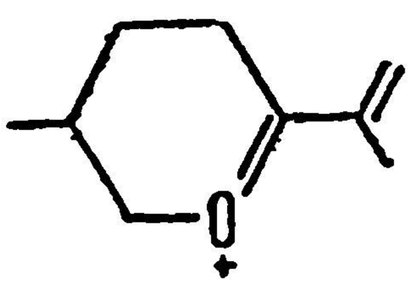
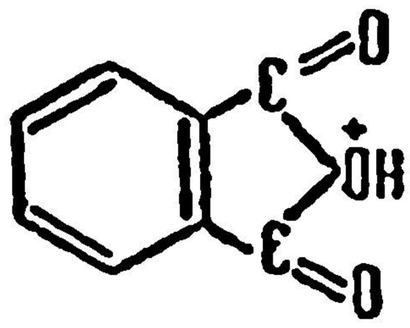
Masa	Formula probabilă	Fragmentare specifică pentru
	$C_2H_5\overset{+}{O}=CH_2$	eteri
	$CH_2=C(OH)-NH_2^{\neg\dot{+}}$	amide alifatice
	$COOCH^+$	esteri metilici
60	$CH_2=C(OH)_2^{\neg\dot{+}}$	acizi alifatici
	$HOCH=CHOH^{\neg\dot{+}}$	zaharuri
	$CH_2=\overset{+}{O}-NO$	nitriţi
61	$CH_3-C(OH)=\overset{+}{O}H$	esteri acetici cu alcooli superiori
65	C_5H^+	compuşi aromatici
70		
71	$CH_2=N(CH_3)-\dot{C}H-CH_3$	alcaloizi steroidici
27	$C_4H_{10}N^+$	amine
	$CH_2=\overset{+}{N}=C=S$	izotiocianat
73	$\overset{+}{C}H_2-C(OH)=CH-OH$	zaharuri
	$CH_2=CH-C(OH)=\overset{+}{O}H$	acizi alifatici
	$C_3H_7-CH=\overset{+}{O}H$	alcooli
	$C_3H_7-\overset{+}{O}=CH_2$	eteri
74	$CH_2=C(OH)-OCH_3^{\neg\dot{+}}$	esteri metilici alifatici
	$CH_3-CH=C(OH)_2^{\neg\dot{+}}$	acizi carboxilici α-metilaţi
75	$CH_3O-CH=\overset{+}{O}CH_3$	dimetil-acetali
	$C_6H_3^+$	benzen disubstituit (cel puţin un substituent atrăgător de electroni)
76	$C_6H_4^{+\cdot}$	benzen-derivaţi
77	$C_6H_5^+$	benzen monosubstituit
79	$^{79}Br^+$	

Masa	Formula probabilă	Fragmentare specifică pentru
80		alchil-pirol
81	 $^{81}Br^+$	alchil-furan
82		alcaloizi piperidinici
84		—„—
	$(CH_3)_2\overset{+}{N}=CH-CH=CH_2$	alcaloizi steroidici
	$CH_3\ \ ^{79}Br^+$	brommetilaţi
87	$CH_2=CH-C(OCH_3)=\overset{+}{O}H$	esteri metilici alifatici
89	$C_7H_5^+$ (ion dehidrotropiliu)	heterocicli cu O şi N
90	$C_7H_6^+$	—„—
91	$C_7H_7^+$ (ion tropiliu)	
		cloruri de alchil

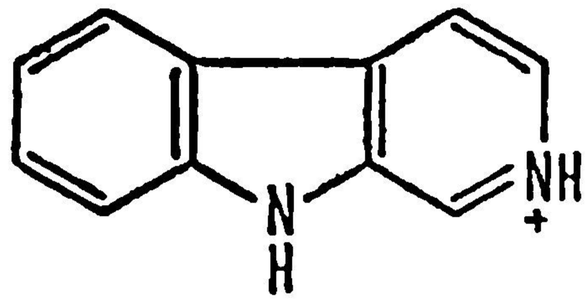
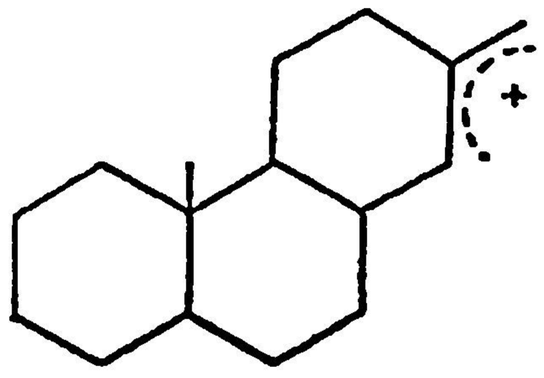
Scanned with OKEN Scanner

Masa	Formula probabilă	Fragmentare specifică pentru
92		β- şi γ-monoalchil-piridine
95		derivaţi ai acizilor furanici
96		alcaloizi piperidinici
99		etilen-cetali ai cetonelor ciclice
104		dihidroflavonă
105	$C_6H_5-C\equiv\overset{+}{O}$	
109	$C_5H_7N_3^+$	purine
110		alcaloizi steroidici
115		alchil-izotiocianaţi

Scanned with OKEN Scanner

Masa	Formula probabilă	Fragmentare specifică pentru
119		alcaloizi pirolizidinici
120		derivaţi ai acidului salicilic
127	I^+	iod-derivaţi
128	$HI^{+\cdot}$	—„—
130		indolin-derivaţi
135		bromuri de alchil
139		steroid-sapogenine
143		indol-derivaţi
144		—„—
149		esteri ftalici

Scanned with OKEN Scanner

Masa	Formula probabilă	Fragmentare specifică pentru
169		alcaloizi de tip tetrahidro-β-carbolinic
217		steroide nesubstituite n ciclurile, *A*, *B*, *C*

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 8

SOLUȚIILE LA PROBLEME:

1. Difenil
2. Difenilamină
3. 1,1,2,2 Tetraclor-etan
4. Nitrilul acidului nicotinic
5. Esterul metilic al acidului *m*-nitrobenzoic
6. Metil-terț-butil-cetona
7. Dimetilcetalul acetonei
8. *p*-Brom-nitrobenzen
9. Dibenzilsulfoxid
10. 1-Brom-heptan

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

A. TRATATE, MANUALE

1. K. Biemann, *Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications*, McGraw-Hill, New-York, 1962
2. F. W. McLafferty, *Mass Spectrometry of Organic Ions*, Academic Press, New-York, 1963
3. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1964
4. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams, *Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Holden-Day, San Francisco, 1964, vol. I, II
5. S.K. Freeman, *Interpretative Spectroscopy*, Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1965
6. G. Spitteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1966
7. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967
8. W. Simon, T. Clerc, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroscopischen Methoden*, Akad. Verlag, Frankfurt/Main, 1967
9. H. C. Hill, *Introduction to Mass Spectrometry*, Heyden Et Son Ltd, 1966
10. F. W. McLafferty, *Interpretation of Mass Spectra, An Introduction*, Benjamin Inc., New-York, 1967
11. J.H. Beynon, R.A. Saunders, A.E. Williams, *The Mass Spectra of Organic Molecules*, Elsevier, Amsterdam, 1968
12. H. Kienitz, *Massenspektrometrie*, Verlag-Chemie
13. J. Marsel (ed.), *Proceedings of the International School on Mass Spechtrometry*, Ljubliana, 1969
14. — *Advances in Mass Spectrometry*

    vol. I. J.W. Waldron (ed.), Pergamon, London, 1959

    vol. II. R.N. Elliot (ed.), Pergamon, London, 1963

    vol. III. R.N. Elliot (ed.), Pergamon, Loudon, 1968

    vol. IV. E. Kendrick (ed.), Institute of Petroleum, London, 1968

    vol. V. A. Quayle (ed.), Institute of Petroleum, London, 1971.
15. A.L. Burlingame (ed.), *Topics in Organic Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New-York, 1970
16. H.D. Beckey, *Field Ionization Mass Spectrometry*, Pergamon Press, Oxford, 1971

Scanned with OKEN Scanner

17. D.H. Williams, Senior Reporter, *Mass Spectrometry*, vol. I, The Chemical Society, Burlington House, London, 1971
18. G.W.A. Milne (ed.), *Mass Spectrometry*; *Techniques and Applications*, Wiley-Interscience, New-York, 1971.
19. M. von Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümmler, *Elektronenanlagerungs-Massenspektrographie organischen Substanzen*, Springer-Verlag, Berlin, 1971
20. G.R. Waller (ed.), *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, John Wiley and Sons, New-York, 1972
21. I. Pogany, M. Banciu, *Metode fizice în chimia organică*, Editura științifică, București, 1972.

B. TABELE, CATALOAGE

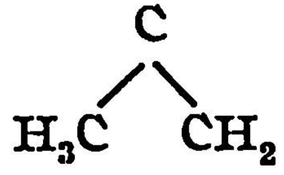
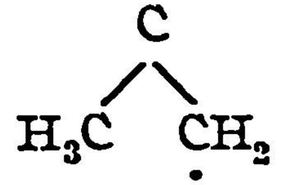
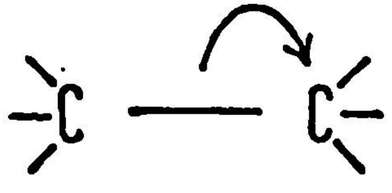
1. *Index of Mass Spectral Data*. The American Society for Testing and Materials, 1963
2. J.H. Beynon, A.E. Williams, *Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry* Elsevier, Amsterdam, 1963
3. A. Cornu, *R.* Massot, *Compilation of Mass Spectral Data*, Heyden Et Son Ltd., 1966
4. J.H. Beynon, R.A. Saunders, A.E. Williams, *Tables of Metastable Transitions*, Elsevier, Amsterdam, 1966
5. E. Stenhagen, S. Abrahamson, F.W. McLafferty (ed.), *Atlass of Mass Spectral Data*, vol I—III, Interscience Publishers, New—York, 1970

C. REVISTE

1. *Organic Mass Spectrometry*, Heyden Et Son Ltd., London
2. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, Elsevier, Amsterdam
3. *Mass Spectronetry Bulletin*, Mass Spectrometry Data Centre, AWRE, Aldermaston, Berks Anglia

Scanned with OKEN Scanner

ERATA

Pag.	Rînd	În loc de:	Se va citi:
16	14 de jos	$\frac{m}{e} = \frac{H}{2V}$	$\frac{m}{e} = \frac{H^2\gamma^2}{2V}$
193	6 de sus	$RSO_2H_2^+$ $+OH$	$RSO_2H_2^+$ $+OH$
264	5 de jos		
281	3 de jos		
281	1 de jos		

Scanned with OKEN Scanner

Deşi este cea mai tînără dintre metodele spectroscopice, SPECTROMETRIA DE MASĂ a cîştigat deja o importanţă deosebită în studierea structurii moleculelor organice. Cantitatea mică de substanţă necesară pentru analiză, puritatea moderată a probei, informaţiile precise furnizate (greutatea moleculară, formula brută, masa diferitelor fragmente ale moleculei etc.) fac din spectrometria de masă o metodă indispensabilă tuturor chimiştilor care lucrează în sinteza şi analiza organică, în domeniul produşilor naturali. În ultimii ani, spectrometria de masă s-a aplicat cu mult succes în rezolvarea unor probleme dificile din biochimie, biologie şi farmacodinamie. Prezenta carte îşi propune să constituie pentru studenţii, doctoranzii şi tinerii cercetători din aceste domenii, o introducere în tehnica înregistrării şi interpretării spectrelor de masă ale compuşilor organici. Noţiunile expuse sînt astfel selecţionate încît să dea cititorului posibilitatea să abordeze independent probleme mai simple sau să decidă dacă spectrometria de masă permite rezolvarea cu succes a unor probleme complexe de structură a compuşilor organici.

Scanned with OKEN Scanner